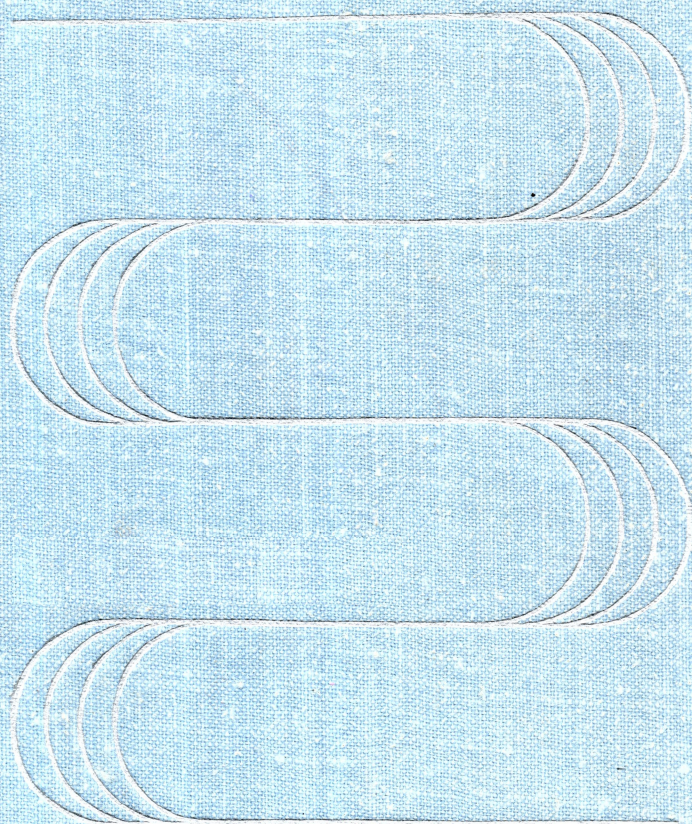


С. А. КИПЕРМАН

ОСНОВЫ
ХИМИЧЕСКОЙ
КИНЕТИКИ
В ГЕТЕРОГЕННОМ
КАТАЛИЗЕ



С. А. КИПЕРМАН

ОСНОВЫ
ХИМИЧЕСКОЙ
КИНЕТИКИ
В ГЕТЕРОГЕННОМ
КАТАЛИЗЕ



МОСКВА
ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ»
1979

С. Л. Киперман

Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. — М.: Химия, 1979. — 352 с., ил.

В монографии изложены на современном уровне основные положения химической кинетики применительно к гетерогенному катализу. Кратко рассмотрены роль химической кинетики и исторические этапы ее развития в катализе, проанализированы кинетические стороны некоторых теорий и изложены фундаментальные понятия кинетики. Подробно обсуждены теория абсолютных скоростей реакций, стадийность каталитических процессов и приложение к ним теории сложных стационарных реакций. Рассмотрены кинетические аспекты селективности и представления о процессах в реальных поверхностных слоях. Уделено внимание влиянию реакционной системы на свойства катализаторов и проблемам нестационарной кинетики, макрокинетическим факторам, особенно закономерностям реакций в разных областях и критериям влияния переноса массы и тепла.

Книга предназначена для научных и инженерно-технических работников, для преподавателей вузов и аспирантов, специализирующихся в области изучения каталитических процессов и их промышленной реализации.

352 с., 1 табл.; 18 рис.; список литературы 676 ссылок

К 20503-006
050(01)-79 — 6.79. 1805000000.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
I. Введение	8
1. Химическая кинетика как наука	8
2. Исторические этапы развития химической кинетики в гетерогенном катализе	9
3. Некоторые кинетические аспекты теорий катализа	12
4. Место химической кинетики в гетерогенном катализе и ее современное состояние	15
II. Основные понятия химической кинетики и их преломление в гетерогенном катализе	19
1. Элементарный акт реакции	19
2. Открытые и закрытые системы	21
3. Степень превращения и степень полноты реакции	24
4. Скорость реакций	27
5. Обратимость реакций	34
6. Элементарные стадии в гетерогенном катализе	35
7. Закон действующих масс	37
8. Кинетические уравнения каталитических реакций	44
9. Константа скорости и энергия активации	47
10. Механизм процесса и взаимосвязь его с кинетикой реакции	53
III. Теория абсолютных скоростей реакций и ее место в катализе	56
1. Основные особенности метода переходного состояния	57
2. Статистические основы расчетов	60
3. Скорость реакции с точки зрения метода переходного состояния	69
4. Учет возможности обратных переходов активированных комплексов	76
5. Энергия активации в методе переходного состояния	78
6. Термодинамика переходного состояния	80
7. Конфигурация переходного состояния	81
8. Статистические факторы активированных комплексов	84
9. Метод переходного состояния в поверхностных реакциях	87
10. Применение метода переходного состояния в гетерогенном катализе	92
11. Постоянство удельной активности и «структурно-нечувствительные» реакции	101
12. Кинетические изотопные эффекты	103
13. «Компенсационный эффект» и метод переходного состояния	106
IV. Вопросы стадийности в катализе	112
1. Одностадийные и многостадийные реакции	112
2. Промежуточные соединения в катализе	116
3. Стационарное и квазистационарное протекание реакции	117
4. Соотношение скоростей стадий	127
V. Элементы теории сложных реакций и ее приложение к катализу	139
1. Сложные реакции	139
2. Маршруты реакций	148
3. Совокупности независимых маршрутов	152
4. Скорости реакции по маршрутам и стехиометрические базисы маршрутов	157
5. Теория графов и сложные реакции	169

6. Кинетические уравнения сложных реакций	179
7. Сложные реакции в прямом и обратном направлениях	193
8. Перенос изотопов в сложных реакциях	197
VI. Кинетические аспекты селективности	204
1. Выражения селективности	204
2. Влияние разных факторов на селективность	208
VII. Термодинамические аспекты кинетики	219
1. Закономерности кинетики и равновесие	219
2. Кинетика реакций и неравновесная термодинамика	222
3. Учет влияния обратной реакции	230
4. Равновесия быстрых стадий	233
5. Линейные соотношения энергии Гиббса в кинетике	237
VIII. Вопросы кинетики реакций в реальных адсорбированных слоях	246
1. Идеальные адсорбированные слои	246
2. Реальный адсорбированный слой	249
а. Неоднородность поверхности твердого тела	250
б. Взаимное влияние в адсорбированном слое	251
в. Изменения адсорбирующей поверхности в ходе процесса	253
3. Количественные закономерности адсорбционных процессов	255
а. Адсорбционное равновесие	255
б. Кинетика адсорбционных процессов	263
4. Кинетика каталитических реакций	268
а. Отклонения от закона действующих поверхностей	268
б. Учет неоднородности поверхности	269
в. Эффекты взаимного влияния	276
г. Влияние реакционной системы	278
5. Энергия активации в реальном поверхностном слое	280
6. Миграция в поверхностном слое	284
7. Нестационарные эффекты в каталитических реакциях	286
IX. Проблемы макрокинетики в катализе	291
1. Процессы переноса в каталитических реакциях	291
2. Внешне-диффузионная область	293
а. Общие закономерности	293
б. Критерии переноса	295
в. Скорость процесса	297
г. Тепловые режимы	300
д. Влияние различных факторов	303
3. Внутренне-диффузионная область	305
а. Пористая структура катализаторов	305
б. Перенос в гранулах и фактор эффективности	307
в. Выражения скорости реакции	311
г. Вынужденный диффузионный поток	313
д. Эффекты теплопереноса	314
е. Влияние внутренне-диффузионных факторов на скорость процессов	314
4. Переходные области	317
а. Внутренняя переходная область	317
б. Внешняя переходная область	318
в. Внешняя кинетическая область	319
5. Коэффициент диффузии	320
6. Критерии влияния диффузии	323
а. Критерии влияния внешней диффузии	323
б. Критерии влияния внутренней диффузии	325
в. Критерии теплопереноса	327
X. Заключение	329
Литература	331

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие химической кинетики уже давно привело к тому, что кинетические исследования стали одним из необходимых этапов изучения различных физико-химических процессов. Химическая кинетика, являясь составной частью физической химии, фактически сформировалась в отдельную науку. Успехи кинетики гомогенных химических реакций выразились, в частности, в создании и всесторонней разработке представлений о цепных процессах, в обосновании основных кинетических закономерностей теорией абсолютных скоростей реакций, в появлении теории сложных реакций.

Общие вопросы химической кинетики и ее различные аспекты в гомогенных реакциях нашли детальное описание в многочисленных монографиях и обзорах, число которых за последнее время существенно увеличилось (см. например [1—16]). Однако, несмотря на специфику проблем кинетики в гетерогенном катализе и его возрастающее значение, этим проблемам в монографической литературе, указанной выше, уделено несоразмерно малое внимание. Такая ситуация оказывается весьма удивительной ввиду своеобразия кинетики гетерогенных каталитических реакций, заслуживающей подробного рассмотрения, особенно из-за ее практической пользы для химической технологии и возможности выявления с помощью кинетических исследований некоторых общих закономерностей гетерогенного катализа.

В 1964 году автором была написана монография [17], в которой делалась попытка рассмотреть и суммировать общие закономерности химической кинетики в гетерогенном катализе и ее своеобразное преломление в нем (исправленное и дополненное издание вышло в ЧССР в 1969 г. [18]). За прошедшее время химическая кинетика в гетерогенном катализе значительно шагнула вперед. Это относится, в первую очередь, к дальнейшей разработке теории сложных реакций, к расширению макрокинетических исследований, развитию кинетического эксперимента и методов интерпретации кинетических данных, созданию ряда кинетических моделей практически важных процессов, где кинетика стала приносить ощутимые плоды.

Такие вопросы, естественно, не могли быть освещены в монографии [17] наряду и с некоторыми другими, оставшимися там вне поля зрения, проблемами. Это и побудило автора написать новую

книгу, в которой сделана попытка обсудить состояние кинетики гетерогенных каталитических реакций на современном этапе, рассмотрев вместе с тем более подробно ее основы и те общие вопросы, которые ранее не были затронуты в достаточной степени.

Общие понятия и термины химической кинетики предполагаются известными, и их мы касаемся лишь в свете специфики гетерогенного катализа, за исключением фундаментальных понятий, таких, как закон действующих масс, все стороны которого ранее обсуждались недостаточно. Значительное место уделено теории абсолютных скоростей реакций в плане различных направлений ее использования и некоторых принципов (которые не всегда излагались достаточно четко), необходимых для ее понимания, а также уточнений последнего времени.

Автор счел целесообразным подробно рассмотреть вопросы стадийности химических реакций и, в частности, более детально осветить проблемы стационарности и квазистационарности, чтобы подвести читателя к обсуждению теории сложных реакций. Здесь читатель знакомится с элементами этой теории, в частности, с открывшимися недавно возможностями применения теории графов, с распространением на многомаршрутные процессы.

Термодинамические аспекты кинетики, рассматриваемые далее, касаются учета влияния обратной реакции, вопросов об адсорбционно-химических равновесиях в быстрых стадиях и их исследований. Поскольку кинетика процессов в идеальных и реальных адсорбированных слоях подробно обсуждалась в предыдущей монографии, здесь лишь кратко рассматривается современное состояние воззрений в этой области и работы последнего времени, особенно касающиеся нестационарных процессов. Так же коротко обсуждаются проблемы макрокинетики. Кинетические проблемы селективности здесь выделены в отдельное рассмотрение в свете появившихся недавно работ автора и других исследований.

Некоторые важные разделы химической кинетики в гетерогенном катализе не могли быть освещены в этой монографии вследствие ограниченности ее объема. К ним относятся проблемы, связанные с развитием методов кинетического эксперимента, вопросы испытаний и сопоставления активности катализаторов сложных реакций, математические аспекты кинетики, особенно связанные с интерпретацией и обработкой кинетических данных, как и их практического использования, а также описание кинетических моделей различных процессов. Предполагается, что перечисленные проблемы составят содержание отдельной монографии. Как и прежде [17], автор старался сконцентрировать внимание на физическом смысле обсуждаемых явлений и закономерностей, часто опускаая математические выводы, а иногда обходясь лишь качественной стороной вопроса.

Настоящая монография, как и предыдущая, отражает взгляды автора на рассматриваемые проблемы, однако автор стремился объективно обсуждать разные точки зрения. Он надеется, что ма-

териал монографии окажется полезным не только тем, кто занимается непосредственно кинетическими исследованиями, но и широким кругам каталитиков, понимающих, что дальнейшее успешное развитие гетерогенного катализа в значительной мере зависит от широкого использования кинетических методов. Все критические замечания будут восприняты с благодарностью.

1. ВВЕДЕНИЕ

1. ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА КАК НАУКА

Все процессы совершаются во времени, причем отвечающие им интервалы простираются от ничтожных долей секунды до отрезков, представляющихся бесконечными. Как бы ни был сложен процесс, он определяется в каждое мгновение некоторой скоростью, в общем случае изменяющейся при переходе от одного момента времени к другому. Зависимость скорости процесса от внутренних особенностей и внешних условий должна существенно определять характер его закономерностей. Они могут быть выявлены расчленением сложных процессов на более простые составляющие там, где это возможно.

Получение информации о закономерностях скоростей процессов по мере повышения ее эффективности и достоверности становится одним из основных путей их исследования. Изучение таких закономерностей, анализ и обобщение приобретают все большее значение в разных областях химии.

Еще не так давно измерения скоростей химических реакций в силу недостаточного развития методов эксперимента и теоретических представлений могли служить лишь вспомогательным средством для воссоздания картины химических взаимодействий. Дальнейшее становление физической химии и смежных областей отчетливо показало, что исследования скоростей реакций и выявление общих закономерностей химических превращений во времени должны занимать одно из центральных мест. Обобщение законов скоростей химических реакций, повышение уровня кинетического эксперимента с повсеместным проникновением кинетических исследований вместе с возникновением новых представлений о природе и характере химических превращений способствовали формированию химической кинетики как науки (хотя и являющейся разделом физической химии).

Ее можно определить как науку о закономерностях скоростей химических процессов. Некоторые авторы считают необходимым включить сюда и вопрос о механизме реакции, например: «Химическая кинетика — учение о химическом процессе, его механизме и закономерностях протекания во времени...» [16].

Распространение сферы химической кинетики на механизм реакций сделало бы эту науку, по крайней мере в катализе, слишком всеобъемлющей. Здесь позиции разных исследователей не однозначны. Одни авторы утверждают, что катализ — часть кинетики, ее

частный случай (см. например [19—21]), другие же, напротив, указывая, что кинетика — фундамент катализа, фактически рассматривают кинетику одной из частей катализа (например [22]).

Из самого понятия катализа, как воздействия на скорость химической реакции определенными веществами — катализаторами, изменяющими ее механизм, но остающимися в результате неизменными, видно, что это — явление кинетическое. В катализе имеется ряд проблем, особенно в гетерогенном катализе, имеющих не только кинетическое содержание. К ним, например, относятся вопросы о природе и механизме элементарного взаимодействия в системе реагент — катализатор, взаимосвязь каталитических свойств со структурой твердого тела, вопросы комплексообразования и т. п. Это не исключает необходимости того, что «катализ, как явление кинетическое, должен изучаться, в первую очередь, кинетическими методами» [23], хотя, разумеется, не только ими.

Химическая кинетика, действительно, является фундаментом катализа, пронизывая все его многообразие. Однако было бы неправильно сводить одно к другому, как и представлять катализ частью кинетики, либо кинетику частью катализа, несмотря на их взаимосвязь.

Полное включение вопросов механизма реакций в кинетику фактически означало бы сведение катализа только к кинетике, что было бы чрезмерно широким обобщением, тем более, что наука о катализе и есть наука о его механизме. Более осторожную позицию занимает Будар в своей монографии [2]. Указывая, что объектом кинетики является эволюция во времени химических реагирующих систем и что задача кинетики — измерение скоростей реакций и их интерпретация, он считает необходимым исключить отсюда вопросы механизма и построения моделей.

Мы будем придерживаться более узкой трактовки кинетики, не забывая однако о том, что в ней не могут не учитываться вопросы механизмов, без чего рассмотрение скоростей реакций потеряло бы в значительной мере свой смысл.

Отсюда следует, что химическую кинетику можно рассматривать как науку о закономерностях скоростей химических процессов с учетом их механизмов. Основными методами химической кинетики являются измерения скоростей химических реакций и выяснение зависимости этих скоростей от различных факторов. Кинетика гетерогенных каталитических реакций — это применение законов и методов химической кинетики к исследованию закономерностей гетерогенного катализа в свете его специфики.

2. ИСТОРИЧЕСКИЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Началом возникновения химической кинетики можно считать формулирование закона действующих масс немногим более ста лет тому назад. Химическая кинетика не сразу завоевала свои пози-

ции в гетерогенном катализе и не сумела стать в нем наряду с химической термодинамикой абсолютным законодателем. Кинетические исследования проникли сначала в гомогенные реакции, а гетерогенный катализ, возникший значительно ранее кинетики, продолжал развиваться не на ее основе. Это были некинетические этапы накопления начальной информации и становления некоторых общих принципов гетерогенного катализа.

В начале нашего столетия появились первые попытки кинетического подхода к гетерогенному катализу, прежде всего путем простых аналогий с кинетикой гомогенных реакций. Данный этап совпал с началом разработки и внедрения гетерогенных каталитических процессов в промышленность, детального изучения гетерогенного катализа и возникновения в нем обобщающих представлений.

Дальнейшее развитие (до 20-х годов нашего столетия) отчетливо показало, что специфика гетерогенного катализа требует и специфического кинетического подхода к его явлениям. Требование этой специфики проявилось в необходимости модификации закона действующих масс применительно к реакциям на твердых поверхностях. Оно было выражено Лэнгмюром [24] в виде закона действующих поверхностей.

Модификация закона действующих масс оказалась не формальной заменой, а вытекала уже из определенных представлений о протекании гетерогенных каталитических реакций — адсорбционной теории катализа. В то же время она невольно подчеркивала ограниченность представлений о катализе.

В самом деле, закон действующих масс, справедливый для элементарных реакций, фактически уже отражал их механизм и протекание со скоростью, соответствующей стехиометрии. Этим и исчерпывался путь расчета скорости таких реакций. Закон действующих поверхностей был не в состоянии сыграть подобную роль в гетерогенном катализе. Действительно, скорость реакции здесь выражается через доли поверхности катализатора, занятые реагирующими веществами и свободные от них. Такие величины не измеряются непосредственно в кинетическом эксперименте, и для их замены на доступные опыту требуются определенные приближения с учетом характеристик взаимодействия в системе газ (или жидкость) — твердое тело. Это приближение выражается законом адсорбции Лэнгмюра (см. [17], с. 76), лежащим в основе закона действующих поверхностей.

Таким образом, закон действующих поверхностей, являясь первым серьезным обобщением специфических закономерностей кинетики в гетерогенном катализе, стал и первой ее аппроксимацией. Действительно, основные его положения и закон адсорбции Лэнгмюра, на котором он базируется, являются приближениями, справедливыми при рассмотрении реакции на поверхности катализатора в целом (а не на отдельных ее участках) лишь для процессов в идеальных адсорбированных слоях [17].

Далее, для закона действующих масс, выражающего скорость элементарной реакции, не существенно, является ли данная реакция единственной или представляет собой звено сложного (например, цепного) процесса. В последнем случае закон действующих масс может описать отдельно и скорости других стадий. В реакциях на поверхности вещества должны прежде на нее попасть.

Следовательно, закон действующих поверхностей, в отличие от закона действующих масс, предусматривает в общем случае обязательное наличие других стадий. Этим фактически уже предполагается многостадийное протекание гетерогенных каталитических реакций. Отсюда и возникает основной раздел с кинетикой простых гомогенных реакций, для которых стадийность не столь всеобъемлюща и очевидна. Дальнейшее развитие кинетики в гетерогенном катализе было в значительной мере предопределено проблемой многостадийности.

Если уместно говорить о «кинетической эре» в гетерогенном катализе, то можно считать ее началом 30-ые годы, когда кинетика гетерогенных каталитических реакций стала широко развиваться. Это время оказалось исключительно плодотворным для кинетики, поскольку тогда возникли чрезвычайно важные теоретические представления и обобщения. К ним отнесем теорию абсолютных скоростей реакций, начавшееся развитие представлений о процессах в реальных поверхностных слоях (после работ Лэнгмюра и Тейлора) и возникновение основ макрокинетики. К этому добавим, что 30-ые годы, по выражению Тейлора [25], вписали «золотые буквы» в историю катализа благодаря открытию изотопов водорода.

Указанные представления продолжали развиваться и в следующие десятилетия, однако благодаря им в конце 30-х годов смогли возникнуть практические аспекты кинетики с исследованиями промышленно-важных реакций. Ввиду недостаточной эффективности кинетического эксперимента в то время такие исследования в широком масштабе развернулись позднее. На следующем этапе был проведен подробный анализ разных возможных кинетических закономерностей для реакций в идеальных и реальных адсорбированных слоях, а также появились новые экспериментальные методы. Тогда же началось применение радиоактивных изотопов в катализе, давшее толчок к новым теоретическим обобщениям, возможность новых кинетических исследований и их интерпретации. В это же время возникли понятия, лежащие в основе современной теории кинетики сложных реакций.

Конец 50-х годов и 60-е годы открыли новую, «золотую» эру в кинетике, благодаря возможностям использования электронных вычислительных машин. Применение ЭВМ в кинетических исследованиях—не просто убыстрение расчетов, а новый качественный скачок, позволяющий по-новому ставить и решать проблемы закономерностей протекания сложных каталитических реакций.

Наконец, последнее десятилетие ознаменовалось тем, что обобщающая теория кинетики сложных реакций получила свое развитие и стали очевидными возможности широкого практического использования кинетических исследований. Здесь по-новому встали вопросы оптимизации каталитических процессов и моделирования реакторов, плодотворно решаемые на основе точных кинетических данных. Теперь уже возникла необходимость описания кинетики нестационарных процессов.

Мы кратко упомянули эти этапы не только для того чтобы проследить пути развития химической кинетики, но, главным образом, чтобы проанализировать современное состояние и место, которое она занимает в гетерогенном катализе.

3. НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТЕОРИЙ КАТАЛИЗА

Хотя химическая кинетика в гетерогенном катализе прошла уже достаточно длинный путь, развитие представлений в области механизма катализа ранее шло несколько обособленно от кинетических исследований.

Можно отметить, что основные теории катализа не всегда были тесно увязаны с точными кинетическими данными. Часто они претендовали на универсальность с охватом всех сторон каталитического действия, а не его некоторых частных проявлений. Исключительное значение этих теорий и их колоссальная польза заключались прежде всего в том, что они способствовали проведению детальных экспериментальных исследований и получению многообразной информации о свойствах различных каталитических систем.

Фактически каждая из теорий катализа с самого начала ее возникновения нуждалась в точных кинетических данных. Так например, теория активных ансамблей [26] выдвигала положение, что основным носителем каталитической активности является атомная некристаллическая фаза твердого тела. Этот постулат требовал проведения исключительно точных измерений каталитической активности, сопряженных с известными трудностями, которые не смогли его однозначно подтвердить. Представления о существенной роли *d*-электронов в катализе на металлах [27] дали толчок целому ряду экспериментальных поисков корреляций между электронной структурой сплавов и их каталитической активностью, хотя справедливо замечено, что нельзя электронную теорию катализа на металлах сводить к электронным свойствам сплавов [28]. При поисках таких корреляций в подавляющем большинстве случаев базировались на недостаточной точных оценках каталитической активности (см. например [29, 30]), так и на необоснованных предположениях о сохранении механизма и кинетики рассматриваемых реакций на разных катализаторах. Кроме того, предполагалась идентичность объемного и поверхностного

состава сплавов, как и симбатность прочности связей на поверхности и в объеме металла. Результаты последних исследований показали, что для таких предположений нет никаких оснований [31—36] и предполагаемые корреляции отсутствуют [34].

Кинетические аспекты электронной теории катализа на полупроводниках [37—39] относятся в основном к эксперименту при малых заполнениях поверхности катализатора и не в состоянии дать интерпретацию сложных кинетических закономерностей. Квантовомеханические расчеты электронных взаимодействий в катализе, проводимые главным образом на модельных системах, пока что не имеют серьезного кинетического аспекта (см. например [40—42]).

Мультиплетная теория [43] явилась одним из наиболее крупных обобщений в теории катализа. Само формулирование структурного и энергетического аспектов гетерогенного катализа имело значение, которое трудно переоценить. Однако постулаты этой теории также не могли быть всеобъемлющими, а для выявления границ их применимости необходима точная кинетическая проверка. Так, геометрический принцип теории в количественном отношении исходит из идентичности кристаллической структуры и межатомных расстояний в объемной решетке твердого тела и на его поверхности, а также из одинаковости механизма данной реакции на сравниваемых катализаторах. Эти предположения заранее нельзя считать выполненными, а потому более широкая проверка часто не приводит к ожидаемым оптимумам [44] или к доминирующим эффектам [45].

Энергетический принцип мультиплетной теории устанавливает важнейшее положение о наличии оптимальной для скорости реакции прочности возникающих промежуточных поверхностных соединений. Однако количественная трактовка этого принципа исходит из заранее постулируемых механизмов реакций и соотношений скоростей стадий на сравниваемых катализаторах, а также из возможности расчленения прочности поверхностных соединений в целом на энергии связей отдельных составляющих их атомов с катализатором. Экспериментальные работы, основанные на таких предположениях, без точных кинетических исследований и без учета влияния условий на предполагаемые оптимумы [46, 47] не могли подтвердить количественные соотношения.

Представления об эффектах саморегулирования, предполагающие удаление катализатора от равновесного состояния в ходе реакции за счет взаимодействия с реагентами [48] или разную скорость приближения к равновесному его состоянию [49], имеют уже чисто кинетическую природу. Эти эффекты должны учитываться, но, по-видимому, не могут служить основой для обобщающих представлений в теории катализа.

Кинетической трактовкой природы каталитического действия являются представления о цепных механизмах в катализе. Цепные механизмы рассматриваются в разных планах. Так, обсуждается

возможность гетерогенно-гомогенного протекания каталитических реакций в газовой и жидкой фазах [50], о чем в последнее время были получены новые данные [50—57] в основном для реакций окисления. Однако именно цепное продолжение реакции в объеме (а не просто превращения выходящих с поверхности в объем радикалов в конечные продукты) для процессов в газовой фазе фактически не доказано.

Цепные представления возникли и относительно характера самих процессов на катализаторах с попытками считать цепное протекание реакций как основной механизм катализа [58—63]. В частности, цепные механизмы увязывались с генерацией свободных валентностей на каталитической поверхности [62, 63] или с возникновением адсорбированных атомов и радикалов. Таким путем рассматривались, например, реакции гидрирования этилена, разложения муравьиной кислоты [58, 59, 64], изотопного обмена и окисления водорода [63, 65], окисления аммиака [66], хотя последующая проверка кинетическими методами [67—70] фактически этого не подтвердила.

Цепные механизмы характерны генерацией носителей цепи (т. е. промежуточных поверхностных соединений, например $C_2H_{\text{адс}}$, $H_{\text{адс}}$, $D_{\text{адс}}$) в каждом акте реакции, тогда как обычные механизмы предусматривают образование и уничтожение промежуточных форм в ходе процесса. Наиболее четко представление о цепном механизме катализа было выражено в работе [62]. Хотя авторы в начале подчеркивали отсутствие претензий на универсальность цепных механизмов, однако в заключение речь шла уже о попытке набросать основные контуры теории катализа и о стирании граней между гомогенной кинетикой и гетерогенным катализом [62].

В некоторых случаях цепные механизмы действительно были обнаружены, например механизм Или — Ридила [65, 71] в изотопном обмене [72], радикально-цепной характер образования синтина [73, 74], инициирование окисью углерода гидрополимеризации и гидроконденсации олефинов [75, 76] (Рогинский [61] не исключает здесь просто модифицирующее действие CO), цепной характер окисления окиси углерода [77].

Таким образом, представления о цепных механизмах в катализе также относятся лишь к частным случаям. В литературе делались попытки представить обычный каталитический процесс аналогией цепного [78]. Разумеется, чисто формально такая аналогия возможна. Актам зарождения, развития и обрыва цепи могли бы соответствовать стадии образования активной формы катализатора, взаимодействия ее с реагентами, превращений в другие промежуточные формы и разложения с образованием конечных продуктов и регенерацией активной формы катализатора и, наконец, ее дезактивация в результате побочных процессов. Эта последовательность отражает лишь циклический характер процесса, формальность аналогии здесь выражена и в том, что

в каждом акте реакции регенерируются те же «носители каталитической цепи» — свободные места поверхности.

Характерным признаком цепных реакций является то, что во всех их этапах участвуют или образуются ненасыщенные промежуточные продукты, имеющие характер свободных радикалов [16] или термически возбужденных активных молекул [79]. В каталитических процессах промежуточные соединения не обязательно являются ненасыщенными и радикалоподобными. Они могут возникать и за счет насыщения свободных валентностей каталитической поверхности, образования поверхностных комплексов и т. п. Проблема реакционной способности промежуточных соединений в катализе (причем в определенном, нужном направлении процесса), которая вообще не стоит в цепных реакциях, здесь имеет особо важное значение и до конца не разрешена. Поэтому, даже если можно было бы провести внешние аналогии между цепными и каталитическими процессами, они никак не касаются глубоких различий, вытекающих из сущности механизмов.

Таким образом, анализ теоретических представлений в области механизма гетерогенного катализа и рассмотрение их кинетических аспектов показывают, что за исключением некоторых общих положений, эти представления никак не являются универсальными. Они, за некоторыми исключениями, не строились на кинетическом фундаменте и охватывают отдельные черты общих закономерностей, справедливые для определенных частных случаев.

Поэтому можно отметить, что в катализе прошла эпоха универсальных теорий. Дальнейшее развитие теории катализа, по видимому, будет идти не путем синтеза существующих теорий, а с более глубоким взаимопроникновением со смежными областями, в частности, с физикой твердого тела и учетом тонких закономерностей ближнего и дальнего поверхностного взаимодействия реакционных систем. Основной задачей в настоящее время может быть накопление экспериментальных данных о частных закономерностях каталитических процессов с их дальнейшим обобщением.

Одним из основных путей выяснения таких закономерностей и являются кинетические исследования.

4. МЕСТО ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ И ЕЕ СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ

Место кинетики в гетерогенном катализе определяется ее современными возможностями, о которых здесь напомним.

1. Кинетические исследования являются одним из основных путей выяснения механизма процесса. Изучение кинетических закономерностей дает возможность проверки разных предполагаемых механизмов и отбрасывания неадекватных эксперименту. Использование кинетики оказывается при этом наиболее эффективным в сочетании с другими физико-химическими исследованиями.

В последнее время в результате бурного развития математических направлений кинетики и электронной вычислительной техники возникла иллюзия, что для достоверного выяснения механизма процессов достаточно математических методов планирования кинетических исследований и обработки их результатов (см. например [80—82]). Такая иллюзия столь же вредна, как и противоположная — что при выяснении механизма можно вообще обойтись без кинетики. Никакие математические приемы, как бы они ни были совершенны и эффективны, не в силах заменить глубокое физико-химическое понимание закономерностей сложного каталитического процесса, возникающее на основе комбинации кинетических и других физико-химических исследований. Физико-химические методы в отрыве от кинетики также в большинстве случаев не могут дать достаточно достоверную информацию о закономерностях процесса, выявляя его статику, а не динамику.

2. Теперь становится очевидным, что без точных кинетических данных не может быть эффективной научно организованной практической реализации процесса. Ранее кинетические исследования считались роскошью, а если и имелись кинетические данные, то они использовались в основном только для расчетов выходов продуктов. В настоящее время при разработке и реализации нового процесса (как и при усовершенствовании действующих производств), кинетические данные, если они достоверны и точны, позволяют решать важные технологические проблемы:

а) моделирование процесса — расчет промышленной модели реактора;

б) анализ оптимальных условий — выявление наиболее выгодных параметров (температура, давление, состав смеси, оптимумы селективности, загрузки и зёрнения катализатора, оптимумы технологической организации процесса);

в) анализ устойчивости процесса, необходимый для выбора границ допускаемых режимов.

На основе результатов кинетических исследований возможно и коренное улучшение технологических режимов существующих производств [83, 84]. Это было осуществлено для целого ряда процессов, например получения хлористого винила [84, 85], дивинила [86], окисления нафталина [87] (сводку см. [88]).

Решение некоторых чисто технологических вопросов может зависеть и от результатов кинетических исследований. Так например, целесообразность осуществления рециркуляции реакционной смеси для повышения выхода полезного продукта определяется, в частности, характером селективности — являются ли побочные реакции параллельными или последовательными. Повышение активности катализатора или замена его на более активный в заданных условиях процесса не имеет смысла, если реакция протекает во внешне-диффузионной области.

Мы остановились здесь на пользе кинетики для напоминания о том, что изучение кинетики — не средство удовлетворения любо-

пытства теоретиков, а помощь практической реализации процессов и повышения их эффективности. Кинетические исследования целесообразно проводить после выбора катализатора и выяснения химизма процесса, т. е. выявления независимых реакций, идущих в системе, и их стехиометрии. Кинетические данные могут оказаться полезными в некоторых случаях и при подборе состава катализаторов, для суждения о благоприятных соотношениях его компонентов по оптимальным значениям констант в кинетическом уравнении (если оно остается неизменным).

Резюмируя изложенное в этой главе, можно отметить, что современное состояние химической кинетики в гетерогенном катализе характеризуется следующими особенностями.

1. Разработка теоретических представлений, на которых основывается кинетическая интерпретация закономерностей. Ими являются теория абсолютных скоростей реакций, представления о стадийной кинетике, цепная теория, представления о процессах в реальных поверхностных слоях, представления о процессах переноса в катализе и теория сложных реакций.

2. Накопление обширной, хотя и не всегда достаточно достоверной и исчерпывающей информации о закономерностях отдельных процессов.

3. Накопление новой информации, необходимой для трактовки кинетических данных о закономерностях отдельных возможных стадий процессов, о состоянии каталитических поверхностей, о свойствах и природе поверхностных соединений.

4. Повышение точности кинетического эксперимента с разработкой новых эффективных методов.

5. Развитие математических направлений в кинетике с широким использованием ЭВМ.

6. Разработка новых путей применения результатов кинетических исследований для практики.

Теоретические представления, на которых строится современная кинетика гетерогенных каталитических реакций, развиваются и дальше.

Это относится, в частности, и к теории абсолютных скоростей реакций, в расчеты на основе которой в последнее время были внесены уточнения. Аналогичным образом, продвинулась вперед и теория макрокинетики, а также накопились новые данные о закономерностях процессов в реальных поверхностных слоях, как и новые количественные подходы к этим закономерностям.

Среди основных теоретических представлений в приведенном перечислении фигурирует и цепная теория, хотя в свете изложенного выше, цепные реакции не тождественны каталитическим процессам и, по-видимому, не имеют в катализе благоприятной почвы. Однако цепные представления были одними из тех, благодаря которым стал прочным теоретический фундамент современной кинетики. Они привлекли внимание к вопросу о промежуточных соединениях в катализе, как о лабильных формах, законо-

мерности образования и разложения которых существенно определяют характер процесса в целом. Из закономерностей цепных процессов возникли и вопросы стационарности и квазистационарности, без чего «... не могла бы существовать химическая кинетика сложных реакций» [89]. Это и привело к развитию представлений о стадийности в катализе и к путям ее количественной интерпретации, вплоть до развития теории сложных реакций.

Трактовка кинетических закономерностей, как правило, основывается на анализе стадийности процесса, выявлении специфики составляющих его стадий и их сопряжения. Она определяется свойствами возникающих и превращающихся в этих стадиях промежуточных соединений. Характер превращений промежуточных поверхностных соединений в первую очередь и обуславливает кинетические закономерности гетерогенных каталитических реакций.

Рассматривая развитие химической кинетики в гетерогенном катализе нельзя не заметить решающий вклад, внесенный советскими исследователями. Это относится к таким фундаментальным вопросам, как расширение метода квазистационарных концентраций и использование его в катализе, распространение теории абсолютных скоростей реакций на гетерогенный катализ, создание представлений о процессах в реальных поверхностных слоях и их кинетическая трактовка, теория сложных реакций, развитие теоретических проблем макрокинетики, динамика каталитических систем, исследование кинетики промышленных процессов, использование кинетических данных для моделирования реакторов (Н. Н. Семенов, М. И. Темкин, Г. К. Боресков, С. З. Рогинский, Д. А. Франк-Каменецкий, М. Г. Слинько и др.). Изложению указанных вопросов будут в значительной мере посвящены следующие главы.

* * *

В этом введении были кратко обсуждены вопросы, связанные с местом и ролью кинетики в гетерогенном катализе, этапами ее исторического развития и современным состоянием. Резюмируя, можно отметить, что в настоящее время дальнейшее успешное развитие теории и практики гетерогенного катализа невозможно без широкого использования кинетических исследований. Для этого существенное значение имеет расширение теоретической базы химической кинетики в гетерогенном катализе, особенно касающееся понимания закономерностей сложных реакций, с описанием их как в стационарных, так и в нестационарных режимах. Кинетика гетерогенных каталитических реакций достигла того уровня, где всесторонняя разработка и решение, наряду с другими вопросами, проблем, связанных с нестационарными эффектами в катализе, представляются исключительно актуальными.

II. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ И ИХ ПРЕЛОМЛЕНИЕ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Здесь мы кратко рассмотрим некоторые необходимые для трактовки закономерностей химической кинетики в гетерогенном катализе основные понятия и термины, обсуждая, главным образом, их физико-химическую сторону.

1. ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АКТ РЕАКЦИИ

Элементарным актом является простейшее изменение состояния системы с переходом в другое состояние, требующее преодоления не более, чем одного энергетического барьера. Это конечное состояние может характеризоваться образованием устойчивых или неустойчивых продуктов, т. е. в последнем случае — возникновением промежуточных соединений. Тогда элементарный акт будет одним из этапов сложного процесса, предшествуя другим элементарным актам. Равным образом, исходные частицы, участвующие в данном акте, могут являться неустойчивыми промежуточными образованиями, возникающими в предшествующих элементарных актах.

Элементарные акты, результатом которых оказывается изменение химического состояния системы, могут быть названы элементарными реакциями. Такими элементарными реакциями являются, в частности, образование атомов, ионов и свободных радикалов из других молекул и атомов, превращения, приводящие к продуктам другого состава или к возбужденным частицам, например образование поверхностных соединений с катализатором и изменения в результате их взаимодействий.

В частности, миграция хемосорбированных на катализаторе частиц может рассматриваться как элементарная реакция, поскольку ее осуществление требует перехода через энергетический барьер, результатом чего оказывается замена хемосорбционной связи с одним местом поверхности связью с другим местом.

В ходе элементарного акта изменяется запас энергии, характеризующий состояние превращающихся веществ в системе. Если пренебречь возможными изменениями кинетической энергии электронов, то элементарные процессы могут характеризоваться изменениями потенциальной энергии при переходе от исходного состояния к конечному. Следовательно, изменение энергетического состояния системы здесь связано с изменением координат состава

вляющих ее частиц. Поэтому протекание элементарного акта иллюстрируется поверхностью потенциальной энергии (потенциальной поверхностью), фиксирующей изменения всех координат реагирующих частиц (а следовательно, и их взаимные расстояния) при переходе от исходного состояния в конечное. Система проходит непрерывную последовательность разных промежуточных состояний, каждое из которых отвечает некоторой ее конфигурации, характеризующейся координатами всех частиц, соответствующими определенному запасу энергии.

Такая потенциальная поверхность, изображаемая аналогично топографическим картам местности, описывает различные энергетические состояния системы, например, в зависимости от взаимных расстояний исходных частиц.

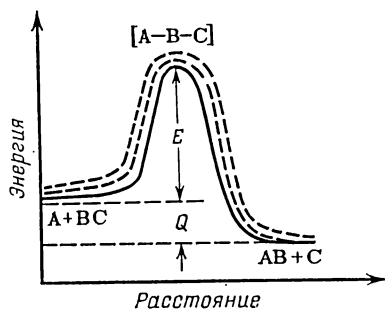


Рис. 1. Изменения потенциальной энергии в элементарном акте.

Потенциальная поверхность иллюстрирует переход системы в элементарном акте из начального состояния в конечное последовательным перемещением некоторой конфигуративной точки (или точек) через области, соответствующие величинам потенциальной энергии более высоким, чем отвечающие этим обоим состояниям. Естественно изображать рассматриваемые переходы сменой промежу-

точных состояний, восхождением из долины по некоторой возвышенности через перевальную область и спуском в другую долину. Такие переходы могут осуществляться различными путями. Сечения потенциальной поверхности по этим путям соответствующими плоскостями дают потенциальные кривые, отражающие изменения запаса энергии в реакционной системе в элементарном акте (рис. 1). Форма кривых иллюстрирует переход системы через энергетический барьер E , высота которого различна для разных путей перемещения из начального состояния в конечное по потенциальной поверхности. В одном из таких возможных путей высота энергетического барьера оказывается минимальной по отношению ко всем другим путям. Этот путь наименьшей затраты энергии выражает движение по координате реакции.

Промежуточное состояние, описывающее конфигурацию системы, отвечающую запасу энергии в наивысшей точке энергетического барьера вдоль координаты реакции, называют активированным комплексом, или переходным состоянием. Следовательно, каждому элементарному акту соответствует прохождение системы через состояние активированного комплекса.

Переход системы из конечного состояния в начальное, т. е. с превращением продуктов вновь в исходные вещества, очевидно, описывается той же координатой реакции в обратном направле-

нии. Тогда конфигурация активированного комплекса оказывается идентичной для элементарного акта как в прямом, так и в обратном направлениях (т. е. в обоих случаях системе отвечают одинаковые по конфигурации и энергетическому запасу активированные комплексы).

Вследствие квантования каждое из состояний частиц на самом деле будет характеризоваться не одним значением энергии, а некоторым спектром, выражающим различные энергетические уровни. Поэтому потенциальные кривые описывают фактически некоторые усредненные состояния, и при строгом анализе вносятся соответствующие поправки.

Понятие элементарного акта относится к минимальному числу частиц, участвующих в данном взаимодействии. Совокупность элементарных актов всех участвующих в каждом из них частиц должна выражать изменение системы, характеризующее наблюдаемую в ней реакцию.

Всякий сложный процесс складывается из совокупности разных элементарных актов, а сложная химическая реакция — из разных элементарных реакций. Совокупность разных элементарных реакций, приводящую к однократному минимальному химическому превращению в соответствии со стехиометрией, иногда именуют актом реакции. Как видно, это понятие никакого отношения к понятию элементарного акта не имеет. Если реакция элементарна, то здесь понятия элементарного акта и акта реакции равнозначны. В других случаях они принципиально различны, поскольку осуществление акта сложной реакции предусматривает прохождение через несколько энергетических барьеров и образование разных активированных комплексов.

2. ОТКРЫТЫЕ И ЗАКРЫТЫЕ СИСТЕМЫ

Химические процессы происходят либо в открытых (незамкнутых), либо в закрытых (замкнутых) системах.

В соответствии с тем, как это принято в химической термодинамике (см. [90], с. 35), будем считать открытой систему, в которой имеет место непрерывный материальный и энергетический обмен с окружающей средой. В таких системах «...изменение массы i -го компонента за время dt складывается из изменений, возникающих в результате внутренней химической реакции и переноса вещества через границы системы в окружающую среду или из нее...» [90]. Таким образом, признаком открытой системы является наличие материального обмена с окружающей средой [1].

Это определение отличается от несколько более узкого понятия (например [91—93]), рассматривающего частный случай открытой системы, как однородную по всему объему, где каждый элемент объема реагирующей смеси открыт по отношению к вновь посту-

пающей смеси *. Одним из примеров таких систем являются живые организмы.

Нам будет более удобно в дальнейшем придерживаться термодинамического понятия открытых систем, приведенного выше. В кинетике каталитических реакций подобными системами являются проточные, безградиентные (с сочетанием протока с идеальным смешением) и импульсные [17].

Закрытой (замкнутой) называется система, в которой с начала идущего в ней процесса и до его завершения отсутствует материальный обмен с окружающей средой. При этом не исключается возможность энергетического обмена, например переноса тепла через стенки системы. В каталитических реакциях закрытыми являются разные варианты статических и квазистатических систем [17].

Вследствие непрерывного материального обмена с окружающей средой процессы в открытых системах в установившихся условиях протекают, как правило, при постоянном давлении, но при этом возможно изменение объема системы. Процессы в закрытых системах ограничены лишь условием постоянства объема (т. е. неизменности массы всей системы), с возможным изменением давления.

Изменения химического состава в открытых системах могут быть следствием не только самого химического процесса, но и материального обмена с окружающей средой, а изменения скорости реакции могут быть также и результатом изменения объема системы и энергетического обмена. В закрытых системах изменения химического состава могут быть обусловлены только самим химическим процессом, скорость реакции может изменяться еще лишь за счет энергетического обмена (например, при неизотермичности процесса).

Особенности открытых и закрытых систем могут вызывать некоторые специфические различия при осуществлении реакций и в анализе их кинетических закономерностей.

Важной характеристикой процесса в открытой системе, широко используемой в технологии, является время пребывания Θ [94]. Оно выражается отношением объема системы v к объему пропущенной смеси в единицу времени U :

$$\Theta = v/U \quad (II.1)$$

Величина Θ зависит от температуры реактора и скорости потока, уменьшаясь с их возрастанием (если же U приведена к нормальным условиям, то Θ от температуры не зависит).

Для каталитических процессов в открытых системах имеет значение также понятие объемной скорости V — отношение ско-

* В последнем издании книги [91] (см. [16], с. 34) авторы исходят из термодинамического понятия открытых систем.

рости потока, пересчитанной на нормальные условия U° , к объему слоя катализатора W :

$$V = \frac{U^\circ}{W} \quad (11.2)$$

Для процессов в газовой или паровой фазах объемную скорость (выражаемую в обратных единицах времени) следует относить к газообразной, а не жидкой дозируемой смеси, поскольку одинаковые объемы разных жидкостей могут занимать разные объемы в парообразном состоянии.

Если реакция в открытой системе протекает с изменением объема (за счет изменения общего числа молекул), то объемная скорость на входе в систему V_0 не равна ее значению на выходе и тогда в нее вносятся соответствующие поправки. Открытая система может характеризоваться и массовой скоростью, выраженной как отношение массы пропущенной смеси в единицу времени к массе катализатора. Эта величина уже, естественно, не зависит от изменения числа молекул в реакции и от изменения условий. Некоторые авторы для характеристики реакции в открытых системах пользуются также понятием условного времени контакта в виде обратной величины объемной скорости, иногда в него вводится и коэффициент, выражающий долю свободного объема катализатора. Использование этого понятия представляется не очень необходимым в данном случае, а часто формальным, поскольку время соприкосновения с объемом катализатора не связано непосредственно со скоростью реакции, зависящей от его поверхности.

Реакция в закрытой системе может характеризоваться временем ее протекания, которое здесь совпадает со временем соприкосновения реакционной смеси с катализатором (временем контакта) τ . Для сопоставления реакций в закрытых системах часто пользуются таким параметром, как время протекания реакции на заданную глубину, например, до превращения половины исходного количества реагирующих веществ (время полупревращения $\tau_{1/2}$).

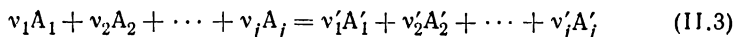
Для гетерогенных каталитических реакций в открытых системах понятие времени контакта уже не равнозначно времени протекания реакции, времени пребывания или обратной объемной скорости. Оно здесь вообще не имеет строгого физического смысла. Действительно, время соприкосновения с катализатором не определяется временем пребывания, поскольку реакционная смесь может проходить лишь через объем, свободный от катализатора, зависящий от плотности его укладки и пористости, причем возможен проскок части потока мимо катализатора. В каждом сечении слоя катализатора объем смеси может изменяться за счет изменения числа молекул в ходе реакции. Наконец, использование для оценки времени контакта величины объема катализатора не может характеризовать действительное время соприкосновения

с ним, поскольку тут имеет значение лишь поверхность катализатора и ее доступность. Как будет видно дальше, во всех расчетах кинетических данных в открытых системах и анализе их закономерностей нет никакой необходимости вводить понятие времени контакта, хотя дифференциальной величиной — изменением времени контакта dt в бесконечно тонком слое катализатора в тех случаях, когда это удобно, можно воспользоваться.

3. СТЕПЕНЬ ПРЕВРАЩЕНИЯ И СТЕПЕНЬ ПОЛНОТЫ РЕАКЦИИ

Одной из важнейших характеристик протекания химической реакции является степень превращения x . Она выражает долю образующегося продукта реакции по отношению к исходному веществу.

Так, для реакции, описываемой в общем виде уравнением:



(где $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_j, \nu'_1, \nu'_2, \dots, \nu'_j$ — соответствующие стехиометрические коэффициенты), если в систему введено $N_{A_1}^0, N_{A_2}^0, \dots, N_{A_j}^0$ молей исходных веществ, взятых в стехиометрических соотношениях, и к некоторому моменту t осталось $N_{A_1}, N_{A_2}, \dots, N_{A_j}$ молей с образованием $N_{A'_1}, N_{A'_2}, \dots, N_{A'_j}$ молей продуктов, то степень превращения x выразится:

$$x = \frac{N_{A_1}^0 - N_{A_1}}{N_{A_1}^0} = \dots = \frac{N_{A_j}^0 - N_{A_j}}{N_{A_j}^0} = \frac{\nu_1}{\nu'_1} \frac{N_{A'_1}}{N_{A_1}^0} = \dots = \frac{\nu_j}{\nu'_j} \frac{N_{A'_j}}{N_{A_j}^0} \quad (11.4)$$

Отсюда имеем

$$\begin{aligned} N_{A_1} &= N_{A_1}^0 (1 - x) & N_{A'_1} &= \frac{\nu'_1}{\nu_1} N_{A_1}^0 x \\ N_{A_2} &= N_{A_2}^0 (1 - x) & N_{A'_2} &= \frac{\nu'_2}{\nu_2} N_{A_2}^0 x \\ &\dots & \dots & \end{aligned} \quad (11.5)$$

Как видно, в ходе реакции возможны изменения x от 0 до 1.

При нестехиометрическом составе исходной смеси, а также при наличии в ней заранее добавленных продуктов равенства (11.4) будут справедливы для одного из веществ, но не будут выполняться для других компонентов, а верхний предел степени превращения по каждому из них окажется различным. Тогда степень превращения целесообразно характеризовать по веществу, находящемуся в недостатке относительно стехиометрии («лимитирующий компонент»), выбрав его в качестве вещества A_1 , введя величину ρ :

$$N_{A_2}^0 : N_{A_1}^0 = \rho \quad (11.6)$$

($\rho > v_2/v_1$). Степень превращения по отношению к веществу, находящемуся в избытке, выразится вместо равенства (II.4) следующим

$$x = (N_{A_2}^0 - N_{A_2}) / \frac{v_2}{v_1} N_{A_1}^0 \quad (\text{II.7})$$

причем

$$N_{A_2} = N_{A_1}^0 \left(\rho - \frac{v_2}{v_1} x \right) \quad (\text{II.8})$$

При введении продуктов реакции в исходную смесь степень превращения выразится (по отношению к исходному «лимитирующему» компоненту):

$$x = \frac{v_1}{v_1'} \frac{N_{A_1'}^0 - N_{A_1'}}{N_{A_1}^0} = \dots = \frac{v_1}{v_j'} \frac{N_{A_j'}^0 - N_{A_j'}}{N_{A_1}^0} \quad (\text{II.9})$$

Степени превращения позволяют выразить через них парциальные давления компонентов $P_{A_1}, P_{A_2}, \dots, P_{A_1'}, P_{A_2'}$ (ограничимся для простоты веществами A_1, A_2, A_1' и A_2'):

$$P_{A_1} = \frac{1-x}{1+\rho+\delta+(\Delta v/v_1)x} P \quad P_{A_1'} = \frac{(v_1'/v_1)x}{1+\rho+\delta+(\Delta v/v_1)x} P$$

$$P_{A_2} = \frac{\rho-(v_2/v_1)x}{1+\rho+\delta+(\Delta v/v_1)x} P \quad P_{A_2'} = \frac{(v_2'/v_1)x}{1+\rho+\delta+(\Delta v/v_1)x} P \quad (\text{II.10})$$

где P — общее давление; δ — разбавление инертным газом, парциальное давление которого P_{in} выразится

$$P_{in} = \delta P_{A_1}^0 = \frac{\delta}{1+\rho+\delta+(\Delta v/v_1)x} P \quad (\text{II.11})$$

и

$$\Delta v = v_1' + v_2' - v_1 - v_2 \quad (\text{II.12})$$

Для реакции, идущей без изменения числа молекул ($\Delta v = 0$), имеем:

$$P_{A_1} = P_{A_1}^0 (1-x) \quad P_{A_1'} = \frac{v_1'}{v_1} x P_{A_1}^0$$

$$P_{A_2} = P_{A_2}^0 \left(1 - \frac{v_2}{v_1} x \right) \quad P_{A_2'} = \frac{v_2'}{v_1} x P_{A_2}^0 \quad (\text{II.13})$$

Как можно видеть, выражения степеней превращения и парциальных давлений не должны зависеть от того, протекает ли реакция в открытой или закрытой системе. От выражений парциальных давлений легко перейти к степеням превращения, определение которых в зависимости от разных факторов составляет одну из задач кинетического эксперимента:

$$x = \frac{1 - (1+\rho+\delta)(P_{A_1}/P)}{1 + (\Delta v/v_1)(P_{A_1}/P)} = v_1 \frac{P_{A_1'}}{P} \frac{(1+\rho+\delta)}{v_1' - (P_{A_2'}/P)\Delta v} \quad (\text{II.14})$$

Для открытых систем при изменении числа молекул в реакции ($\Delta v \neq 0$) в ходе ее изменяется объем и, следовательно, каждому составу смеси, характеризуемому некоторым значением x , отвечает определенная скорость потока U (при стехиометрическом составе):

$$U = U_0 \left(1 + \frac{\Delta v}{v_1 + v_2 + \dots} x \right) \quad (\text{II.15})$$

и, соответственно, объемная скорость:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{\Delta v}{v_1 + v_2 + \dots} x \right) \quad (\text{II.16})$$

и скорость потока образующегося продукта:

$$U_{A_j'} = \frac{v_j'}{v_1 + v_2 + \dots} U_0 x \quad (\text{II.17})$$

При нестехиометрическом составе смеси и разбавлении в соответствии с равенствами (II.6) и (II.11):

$$U = U_0 \left[1 + \frac{\Delta v}{v_1 (1 + \rho + \delta)} x \right] \quad (\text{II.18})$$

$$U_{A_j'} = \frac{v_j' U_0 x}{v_1 (1 + \rho + \delta)} \quad (\text{II.19})$$

Так как все реакции протекают до установления равновесия, строго говоря, степень превращения может приближаться к единице (хотя и как угодно близко для практически необратимых реакций), но ее не достигает. Верхним пределом является равновесная степень превращения x_e , поэтому степень приближения к равновесию y выразится

$$y = x/x_e \quad (\text{II.20})$$

Она может изменяться от 0 до 1.

О составе реакционной смеси можно судить и по мольной доле m продукта A_1' :

$$\begin{aligned} P_{A_1'} &= mP \\ P_{A_2'} &= (v_2'/v_1') mP \end{aligned} \quad (\text{II.21})$$

Здесь при стехиометрических соотношениях

$$P_{A_1} = \frac{v_1}{v_1 + v_2 + \dots} \left[1 - \frac{v_1' + v_2' + \dots}{v_1'} m \right] P \quad (\text{II.22})$$

$$P_{A_2} = \frac{v_2}{v_1 + v_2 + \dots} \left[1 - \frac{v_1' + v_2' + \dots}{v_1'} m \right] P$$

и тогда

$$m = \frac{v_1' x}{v_1 + v_2 + \dots + x \Delta v} \quad (\text{II.23})$$

а для нестехиометрического состава

$$m = \frac{(v'_1/v_1) x}{1 + \rho + \delta + (\Delta v/v_1) x} \quad (II.24)$$

Скорость потока выразится

$$U = \frac{U_0}{1 - (\Delta v/v'_1) m} \quad (II.25)$$

и на это равенство не влияет отклонение исходного состава от стехиометрического.

В химической термодинамике [90] и химической технологии [94—96] часто используется понятие степени полноты (степени протекания [97]) реакции. Этот термин, введенный Де Донде [98], указывает на число превратившихся эквивалентов данного вещества. Реакция считается протекающей с полнотой ее, равной единице, если превратился один эквивалент. Таким образом, степень полноты χ выразится следующим образом

$$\chi = \frac{N_{A1}^0 - N_{A1}}{v_1} = \frac{N_{A2}^0 - N_{A2}}{v_2} = \dots = \frac{N_{A1'}^0 - N_{A1'}}{v_1'} = \dots \quad (II.26)$$

Как видно, нижним пределом χ , как и для x , является нуль, но верхний предел χ совсем не обязательно равен единице, а может быть, в зависимости от количества исходного вещества и стехиометрических коэффициентов, меньше единицы или значительно превышать ее.

Из сопоставления выражений степени превращения и степени полноты реакции видно, что

$$x = (v_1/N_{A1}^0) \chi \quad (II.27)$$

$$\chi = (N_{A1}^0/v_1) x \quad (II.28)$$

Степень полноты реакции также может применяться в выражениях парциальных давлений, объемной скорости и скорости потока, как и в других величинах, используемых в химической кинетике.

4. СКОРОСТЬ РЕАКЦИЙ

Понятие скорости реакции является центральным в химической кинетике, и мы его рассмотрим в разных аспектах. Изучая закономерности химического процесса во времени, мы прежде всего сталкиваемся с необходимостью как-то охарактеризовать наблюдаемые изменения и сопоставить их для разных условий. Такой характеристикой, позволяющей количественно оценить эти изменения, и является скорость реакции.

Под скоростью реакции (r) обычно понимают изменение количества вещества (убыль одного из реагирующих веществ или образование одного из продуктов) за единицу времени в единице

реакционного пространства. Такое изменение эквивалентно количеству актов реакции, произошедших здесь за единицу времени. Оба этих эквивалентных выражения составляют как бы внешнюю и внутреннюю стороны определения скорости реакции.

В нем особенно существенно, что рассматривается не количество вещества, а изменение этого количества. Оно выражается, в общем случае, некоторой кинетической кривой, иллюстрирующей изменение состава реакционной смеси (по какому-либо одному из ее компонентов) во времени (для закрытой системы) или в зависимости от изменения обратной объемной скорости

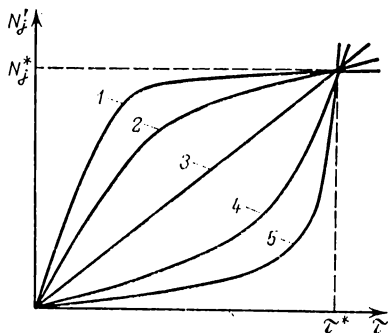


Рис. 2. Изменения количества образующегося продукта со временем при разных кинетических законах, иллюстрируемых кривыми 1—5.

(для открытой системы). На рис. 2 представлены такие кривые, показывающие изменения количества образующегося продукта реакции во времени (в закрытой системе). В частном случае возможно возрастание количества образующегося продукта пропорционально изменению времени, что отражается линейностью одной из кривых.

Как видно, в разные моменты времени, т. е. при разных составах реакционной смеси, изменения количества продукта оказываются в общем случае различными.

Лишь если закономерности реакции характеризуются линейной зависимостью от времени, то изменения количества вещества на всем протяжении кинетической кривой оказываются одинаковыми.

Из рис. 2 видно, что все кинетические кривые в момент времени τ^* сходятся в точке, в которой количество продукта реакции равно N_j^* . Следовательно, среднее изменение количества продукта за отрезок времени от 0 до τ^* , отнесенное к единице времени, во всех случаях, описываемых кривыми 1—5, равно N_j^*/τ^* . Однако такое выражение указывает лишь на средний выход продукта за единицу времени, но никак не на скорость реакции, поскольку каждая из кривых иллюстрирует специфические для описываемого ею закона изменения в последовательные моменты времени. Лишь для кинетического закона, выражаемого кривой 3, на любом отрезке изменения количества продукта за единицу времени будут одинаковыми или, другими словами, они не зависят от состава реакционной смеси.

Так как в общем случае количество вещества в каждый последующий момент времени изменяется в зависимости от кинетического закона и состава реакционной смеси, скорость реакции должна характеризовать подобные изменения в каждый, определенный момент времени и при переходе от одного момента времени к другому значения ее различны. Поэтому скорость реакции

и должна быть отнесена к определенному моменту времени τ , иллюстрируя бесконечно малое изменение количества вещества за бесконечно малый отрезок времени.

Следовательно, скорость реакции выражается в виде производной количества вещества по времени, отнесенной к единице реакционного пространства Y , т. е.

$$r = \frac{1}{Y} \frac{dN_j'}{d\tau} \quad (II.29)$$

В частном случае, при независимости изменения количества вещества от состава реакционной смеси (кривая 3 рис. 2), наклон этой прямой постоянен в любой момент времени и потому здесь

$$\frac{dN_j'}{d\tau} = \frac{N_j'}{\tau} \quad (II.30)$$

Этот случай характеризуется нулевым порядком реакции, когда скорость, оставаясь постоянной во времени, не зависит от состава реакционной смеси, хотя и может зависеть от начальных условий, определяющих наклон прямой 3.

Пологая часть кривых рис. 2 (параллельно оси абсцисс) соответствует скорости, равной нулю. Этот участок отвечает достижению равновесия, либо полному превращению, когда количество образовавшегося продукта больше уже не изменяется.

Таким образом, скорость реакции является функцией состава реакционной смеси и данная ее величина характеризует значение, соответствующее некоторому определенному составу смеси, т. е. определенной степени превращения или степени полноты реакции. Следовательно, значение скорости реакции имеет смысл лишь когда оно относится к определенному составу реакционной смеси или к заданному моменту времени. Поэтому всякие сопоставления скоростей процесса, например на разных катализаторах, могут быть справедливы лишь при одинаковых составах реакционной смеси или при одной и той же степени превращения, если начальный состав смеси одинаков.

Рассмотрим, как могут быть выражены величины, входящие в равенство (II.29). Поскольку компоненты реакции связаны стехиометрическими отношениями, то

$$r = \frac{1}{Y} \frac{dN_1'}{d\tau} = \frac{1}{Y} \frac{v_1'}{v_1'} \frac{dN_1'}{d\tau} = - \frac{1}{Y} \frac{v_j}{v_1'} \frac{dN_j}{d\tau} \quad (II.31)$$

При выражении скорости реакции через изменение количества одного и того же компонента стехиометрические коэффициенты могут быть опущены. Величины N_j или N_j' обычно выражают через те величины, которые наиболее удобны (парциальные давления, летучести, концентрации, активности или степени превращения, степени полноты реакции, степени приближения к равновесию, мольные доли и т. п.).

Величины скорости реакции могут быть выражены не только числом молекул или молей, но и любыми другими единицами. Так, например для реакции в газовой фазе, если справедливы законы идеальных газов, то

$$N'_j = \frac{PU'_j}{RT} \quad (II.32)$$

(где P — общее давление; U'_j — объем образующегося продукта), тогда для открытой системы

$$r = \frac{P}{YRT} \frac{dU'_j}{d\tau} \quad (II.33)$$

Для закрытых систем объем образующегося продукта равен объему реактора v , а переменным является давление. В данном случае из равенства (II.31) следует:

$$r = \frac{v}{YRT} \frac{dP}{d\tau} \quad (II.34)$$

Если при этом реакция протекает без изменения числа молекул, то общее давление остается постоянным, хотя изменяется парциальное давление образующегося продукта $P_{A'_j}$. Выражая его через мольную долю, имеем

$$r = \frac{vP}{YRT} \frac{dm}{d\tau} \quad (II.35)$$

Аналогичным образом выражаем скорость реакции через степень превращения:

$$r = \frac{vP_{A_1}^0}{YRT} \frac{dx}{d\tau} \quad (II.36)$$

Для закрытых систем скорость реакции может быть выражена также через концентрации c'_j , если учесть, что

$$N'_j = vc'_j \quad (II.37)$$

т. е.

$$r = \frac{v}{Y} \frac{dc'_j}{d\tau} \quad (II.38)$$

Другой стороной определения скорости реакции является то, что она отнесена к единице реакционного пространства. В этом определении под реакционным пространством понимается [13] место локализации процесса — объем реактора в случае гомогенных реакций и количество катализатора (в соответствующих единицах) для гетерогенных каталитических реакций. Такое соотношение и позволяет сопоставить скорости процесса в разных реакторах или при разных количествах катализатора. В отсутствие этого условия сопоставление скоростей реакции было бы невозможно.

Количество катализатора в выражении скорости реакции может характеризоваться массой G , поверхностью S , объемом W , длиной слоя l , причем всегда легко перейти от одной величины к другой.

Для открытых систем при прохождении потока реакционной смеси через слой катализатора можно считать

$$Y d\tau = dY \quad (II.39)$$

т. е. рассматривать возрастание количества продукта от N'_j до $N'_j + dN'_j$ при увеличении количества катализатора от Y до $Y + dY$, соответствующее изменению времени от τ до $\tau + d\tau$.

Принимая за величину Y поверхность катализатора S , имеем

$$r = \frac{dN'_j}{dS} = \frac{dN'_j}{s dG} = \frac{dN'_j}{\zeta s dW} = \frac{dN'_j}{\zeta s \sigma dl} \quad (II.40)$$

где s — удельная поверхность; ζ — плотность; σ — площадь сечения слоя катализатора.

Вопрос об отнесении к той или иной величине Y зависит от цели сопоставления скоростей реакции. Так, для выбора минимального объема реактора существенно, какова скорость процесса, отнесенная к единице объема катализатора. Для учета экономики производства желательно сравнение скоростей реакции на единицу массы катализатора. Для сопоставления эффективности разных катализаторов важно отнесение скорости процесса к единице поверхности.

В последнем случае могут быть разные варианты. Если скорость реакции отнесена к общей поверхности катализатора, это дает информацию об эффективности единицы поверхности катализатора. При разных методах приготовления одного и того же катализатора на поверхности носителя отнесение скорости реакции к общей поверхности укажет на то, какой из методов приводит к наиболее благоприятному распределению активной фазы. Отнесение скорости реакции к поверхности активной фазы, определенной методами специфической хемосорбции, позволит получить уже другую информацию — об эффективности данного нанесенного вещества.

Таким образом, отнесение скорости реакции к общей поверхности катализатора дает суммарный эффект, обусловленный количеством активной фазы и ее действием, протяжением поверхностей раздела фаз, характером распределения активной фазы (монослойное, «островное» и т. п.), распределением активных участков по поверхности активной фазы, долей их и соотношением участков разной активности.

При отнесении к поверхности активной фазы отпадают проблемы, связанные с неясностью распределения ее по поверхности носителя, хотя и остается неясным вклад разных участков в суммарную активность, в общем случае, неодинаковый. Эти про-

блемы, однако, не должны возникать, когда необходима информация именно об эффективности единицы всей поверхности активной фазы, поскольку она-то и существенна для суждения о свойствах данного катализатора и, в частности, уже сама по себе указывает на то, велика ли или мала доля активных участков.

Количество участков поверхности, которые могли бы катализировать реакцию, в общем случае всегда велико. Так как на 1 см^2 поверхности приходится примерно 10^{15} мест, трудно было бы ожидать, что все они окажутся одинаково активными. Однако если даже доля активных участков составляет лишь $10^{-6}\%$, то на 1 см^2 поверхности окажется 10 миллионов активных участков, т. е. абсолютное количество мест поверхности, на которых будет преимущественно протекать реакция, достаточно велико.

Если же и другие места поверхности катализатора вносят свой, хотя и неодинаковый по отношению друг к другу, вклад в скорость реакции, то, очевидно, относя ее к единице общей поверхности, мы получаем некоторую усредненную величину, которая и определяет эффективность данного катализатора.

В работах Друзь [99] предлагается относить скорость реакции к единице «работающей» поверхности катализатора. Такое отнесение вряд ли целесообразно, поскольку точных методов оценки «работающей» поверхности фактически нет. Под этим расплывчатым термином, очевидно, следует понимать часть поверхности катализатора, содержащую участки, вклад которых оказывается достаточно высок. Однако эта доля, сама по себе также усредненная, может изменяться в разных условиях и зависит, в частности, от механизма процесса. Подобное соотношение могло бы создать лишь дополнительные трудности в оценке скорости реакции, фактически не привнося никакой новой информации.

Руденко [100] считает, что универсальной характеристикой катализатора должна быть величина скорости реакции, отнесенная к одному активному центру. Такое отнесение столь же нереально и неточно, как и рассмотренное выше. Действительно, количество «активных центров» точно никогда не известно, а кроме того, оно также является усредненным, суммируя спектр разной активности участков поверхности, и может изменяться в различных условиях.

Будар [101] перенес из ферментативного в гетерогенный катализ характеристику скорости реакции «числом оборотов» («оборачиваемость») реакции N^* («turnover number»), которое выражается количеством молекул, превращающихся за единицу времени на одном месте поверхности (или количеством молей, превращающимся на одном моле мест, 1 моль — $6 \cdot 10^{23}$ мест). Для сопоставления скорость реакции относится к начальному моменту времени (т. е. экстраполирована к исходному составу реакционной смеси). Величина N^* фактически представляет собой величину, обратную доле мест поверхности, достаточной для превращения за единицу времени количества вещества, эквивалентного моно-

слоистому покрытию всей поверхности. Так, если превращение N молей вещества, количество которых эквивалентно числу молей мест поверхности, происходит за секунду на n молей мест, то n/N укажет на долю мест, катализирующих это превращение за 1 с, а обратная величина

$$N^* = N/n \quad (II.41)$$

представляет собой число оборотов реакции. Чем меньше такая доля мест, тем больше скорость реакции. Тогда $N^* = 10 \text{ с}^{-1}$ означает, что за 1 с превращается 1 моль вещества на 0,1 моля мест, а на одном месте поверхности — 10 молекул вещества за 1 с. Обычным значением, как отмечает Будар, является $N^* \approx 1 \text{ с}^{-1}$. Обратная ей величина n/N характеризует время 1 оборота.

При таком подходе Будар не делает различий между «активной» и «неактивной» частью поверхности, поскольку он использует для расчетов общую поверхность катализатора, получаемую адсорбционными методами. Этим понятие о числе оборотов реакции принципиально отличается от соотношения скорости реакции с «работающей поверхностью» или одним «активным центром». Использование величин N^* делает удобным сопоставление активности катализаторов разного генезиса, которая часто оказывается весьма близкой (например, как отмечает Будар, для дегидрирования изопропилового спирта на бориде никеля по своим данным и на скелетном никеле по нашим данным [102] значения N^* очень близки). Анализ величин N^* показывает также, что активности обычных «приготовленных руками человека» твердых катализаторов может приближаться к величинам для активных биологических катализаторов — ферментов [101].

Размерность выражения скорости процесса, в соответствии с ее общим определением, не зависит от конкретного кинетического закона, а только от выбранных единиц измерения.

Как видно из равенств (II.39), (II.40), скорость реакции в открытой системе характеризует изменение количества продукта при возрастании количества катализатора на бесконечно малую величину, например при бесконечно малом увеличении слоя катализатора. Следовательно, скорость процесса в реакционной смеси, проходящей через катализатор, в общем случае должна изменяться при переходе от одного его бесконечно тонкого слоя к другому. Поэтому количество продукта на выходе с катализатора, отнесенное к единице его количества (или единице времени), характеризует средний выход, но не скорость процесса.

Однако если при прохождении реакционной смеси осуществляется ее интенсивное перемешивание вдоль слоя катализатора, то состав смеси от входа до выхода с катализатора, как бы ни был велик его слой, может разливаться не более, чем на бесконечно малую величину, соответствующую изменению количества продукта от N'_j до $N'_j + dN'_j$. Тогда и скорость процесса r вдоль всего слоя изменится не более, чем на бесконечно малую величину dr

и потому значение r можно рассматривать как постоянное, характеризующее количество продукта N'_j на выходе, отнесенное к количеству катализатора. Другими словами, весь катализатор здесь будет вести себя как один бесконечно тонкий слой и количество продукта будет пропорционально общему количеству катализатора. Следовательно, как и в случае уравнения нулевого порядка, в такой системе

$$r = \frac{dN'_j}{dY} = \frac{N'_j}{Y} \quad (11.42)$$

т. е. скорость реакции может быть выражена не дифференциальными, а алгебраическими величинами и ее характеристикой будет средний выход продукта (на единицу количества катализатора). Такие открытые системы принято называть безградиентными [17, 103], поскольку в них практически отсутствуют перепады концентраций вдоль слоя катализатора и некоторые другие градиенты, присущие обычным системам. В безградиентных системах скорость реакции может быть измерена непосредственно.

5. ОБРАТИМОСТЬ РЕАКЦИЙ

При изучении кинетики реакций необходимо учитывать их обратимость. Протекание всех химических реакций ограничено условиями равновесия, т. е. они являются всегда в той или иной степени обратимыми. Обратимость химических реакций означает, что образующиеся из них продукты в принципе могут взаимодействовать, превращаясь вновь в исходные вещества, в пределах, указываемых химическим равновесием в заданных условиях.

Поэтому в реакционной смеси по окончании процесса должны оставаться исходные вещества в равновесных концентрациях. Отсюда следует, что наблюдаемая скорость реакции может характеризовать не только скорость превращения исходных веществ, но и скорость протекающего одновременно взаимодействия возникающих продуктов. Доля скорости такой обратной реакции определяется условиями равновесия. Следовательно, и закономерности скорости превращения исходных веществ могут быть искажены за счет наложения закономерностей обратной реакции.

Таким образом, если скорость данной элементарной реакции равна r_s , то наблюдаемая скорость r выразится:

$$r = r_s - r_{-s} \quad (11.43)$$

где r_{-s} — скорость элементарной реакции превращения продуктов в исходные вещества прямой реакции; в дальнейшем в некоторых случаях для большей наглядности будем обозначать скорости реакции в прямом и обратном направлениях \vec{r} и \overleftarrow{r} соответственно.

Обратная реакция описывается той же координатой, что и прямая реакция, но в противоположном направлении (см. рис. 1). При этом система проходит тот же энергетический барьер,

хотя затрата энергии для его преодоления будет уже другой, так как уровни исходных веществ и продуктов реакции в общем случае различаются.

Однако в изучаемых условиях процесса точка равновесия может быть сдвинута так, что точность аналитических приборов окажется недостаточной для определения равновесных концентраций исходных веществ. Тогда реакция (элементарная или более сложная), по крайней мере в заданных условиях, фактически необратима и для нее

$$\dot{r} \approx 0 \quad (11.44)$$

и

$$r \approx \dot{r} \quad (11.45)$$

т. е. наблюдаемая скорость будет относиться практически только к прямой реакции.

Обычно реакции, для которых равновесные концентрации исходных веществ в данных условиях значительно меньше равновесных концентраций продуктов,

$$(c_i)_e \ll (c'_i)_e \quad (11.46)$$

и выполняется приближенное равенство (11.44), считаются практически необратимыми.

Обратимыми принято считать реакции (элементарные или сложные), для которых в равновесной смеси концентрации исходных веществ сравнимы с концентрациями продуктов, либо значительно больше их. Так, реакция гидрирования бензола при атмосферном давлении до 200°C практически необратима, а при 250°C равновесный выход циклогексана близок к 50% и реакция называется обратимой. При повышении температуры до 300°C циклогексана становится ничтожно мало, он практически полностью превращается обратно в бензол. Здесь уже обратная реакция становится практически необратимой при обратимости прямой реакции.

Таким образом, обратимость реакций зависит от условий их осуществления и определяется соотношением скоростей процесса в прямом и обратном направлениях. Вопрос о том, какую из взаимно противоположных реакций считать прямой, а какую — обратной, зависит от удобства рассмотрения.

6. ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ СТАДИИ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Исходя из рассмотренных выше понятий, вернемся к вопросу об элементарных стадиях в катализе.

Понятие элементарной стадии тесно связано с понятием об элементарном акте (элементарной реакции). Исходя из этого, определим элементарную химическую стадию как простейший акт

изменения химического состояния системы (химического взаимодействия), который характеризуется прохождением ее не более чем через один энергетический барьер, отвечая образованию и разложению одного активированного комплекса. Элементарные стадии характеризуются следующими особенностями.

а. Исходными веществами, реагирующими в элементарных стадиях, могут быть промежуточные соединения, возникающие в предшествующих стадиях процесса.

б. Продуктами элементарных стадий также могут быть промежуточные соединения, претерпевающие дальнейшие превращения в последующих стадиях.

в. Элементарные стадии не могут быть разложены на какие-либо другие, простые акты, поэтому никаких промежуточных продуктов в самой элементарной стадии, образующихся и разлагающихся до ее завершения, принципиально быть не может.

г. Элементарные стадии характеризуют элементарное взаимодействие, в котором может участвовать только целое число частиц. Поэтому химические уравнения, описывающие такое взаимодействие, выражая его определенный механизм, могут содержать только целочисленные стехиометрические коэффициенты. Следовательно, стехиометрические коэффициенты уравнений элементарных стадий имеют строго определенное значение и не могут быть изменены умножением всех их на некоторый постоянный множитель (подобно стехиометрическим уравнениям обычных реакций, где это вполне допустимо, например в термодинамических расчетах).

д. Если данная элементарная стадия обратима, то она характеризует протекание двух элементарных реакций в прямом и обратном направлениях, причем со, сравнимыми скоростями. Поэтому скорость обратимой элементарной стадии может быть выражена через скорости обеих элементарных реакций равенством (II.43). Для практически необратимой элементарной стадии будет выполнено условие (II.44).

Таким образом, механизм элементарной стадии должен выражать определенный характер простейшего химического превращения в данной системе, отраженный ее стехиометрией, в отличие от сложных реакций.

Не всегда легко отличить элементарную стадию от этапа, состоящего из нескольких стадий. Так, например, взаимодействие кислорода с поверхностью серебряного катализатора ранее рассматривалось как элементарная стадия



однако затем было показано [104], что оно складывается из элементарных стадий образования адсорбированного слоя молекулярного кислорода и его последующей диссоциации:



Некоторые авторы не делают различий между элементарными стадиями и этапами, что приводит к принципиальным ошибкам кинетического анализа, так как исходные предпосылки могут быть справедливы только для элементарных стадий. Трудность отличия стадий от этапов, слагающихся из нескольких стадий, вынуждает постановку специальных опытов. Не исключено, что некоторые стадии, предполагаемые элементарными, в дальнейшем также окажутся более сложными.

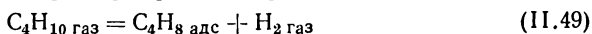
Природа элементарных стадий в гетерогенном катализе оказывается весьма сложной, и их можно разделить на три основные группы.

1. Диффузионные стадии, в которых происходит изменение концентраций компонентов реакции у поверхности катализатора (или в порах) за счет транспорта из объемной фазы или в нее. Возможно изменение концентрации в поверхностном слое за счет проникновения адсорбированных веществ в приповерхностный слой, в кристаллическую решетку или из нее на поверхность, а также стадии перемещения по поверхности (поверхностная диффузия). Для реакций в жидкой фазе к этим стадиям могут добавляться стадии перехода компонентов из одной фазы в другую (например, растворение водорода).

2. Адсорбционно-десорбционные стадии, в которых концентрации компонентов реакции в поверхностном слое изменяются за счет переноса из объемной фазы в поверхностную и обратно с образованием и разложением возникающих при этом поверхностных соединений.

3. Стадии превращений в поверхностном слое, где компоненты реакции взаимодействуют в виде поверхностных соединений друг с другом или другими компонентами из объема, либо превращаются в другие поверхностные соединения или в продукты реакции.

Адсорбционный процесс может сочетаться с образованием продуктов реакции, например при дегидрировании бутана:



Различная природа элементарных стадий определяет и разные закономерности их скоростей. Общим является то, что в них образуются, превращаются либо разлагаются промежуточные соединения (кроме стадий транспорта). Скорости накопления и исчезновения промежуточных соединений, как и их концентрации, определяют скорости стадий и тем самым скорость всего процесса.

7. ЗАКОН ДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС

Одним из основных законов химической кинетики, определяющим количественные закономерности скоростей элементарных реакций, является закон действующих масс, столетие которого

не так давно отмечалось [106]. Рассмотрим сначала закон действующих масс для равновесия, применив его к реакции (II.3). Он указывает на соотношение равновесных концентраций (в общем случае активностей a) при заданной температуре:

$$\left(a_{A_1}^{v'_1} a_{A_2}^{v'_2} \dots / a_{A_1}^{v_1} a_{A_2}^{v_2} \dots \right)_e = K \quad (\text{II.50})$$

(индекс « e » указывает на равновесные величины). Это выражение в соответствии с его термодинамическим выводом («ящик Вант-Гоффа») должно быть справедливо для всех химических реакций (не только для элементарных), и ничего не изменяется, если все стехиометрические коэффициенты умножаются на некоторую постоянную. Так, вместо уравнения (II.3) может быть

$$lv_1 A_1 + lv_2 A_2 + \dots = lv'_1 A'_1 + lv'_2 A'_2 + \dots \quad (\text{II.51})$$

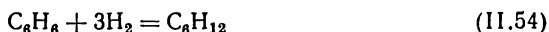
чему соответствует выражение

$$\left(a_{A_1}^{lv'_1} a_{A_2}^{lv'_2} \dots / a_{A_1}^{lv_1} a_{A_2}^{lv_2} \dots \right)_e = K' \quad (\text{II.52})$$

причем

$$K' = K^l \quad (\text{II.53})$$

Различие возникает только в значениях термодинамических функций, которые должны быть отнесены к соответствующим количествам молей компонентов реакции. Так, например, для равновесия гидрирования бензола безразлично, отнесено ли оно к превращению одного моля бензола



или одного моля водорода



изменяются лишь значения константы равновесия (но не равновесных концентраций!) и соответствующих термодинамических функций.

Таким образом, стехиометрия закона действующих масс для равновесия является произвольной при сохранении постоянного соотношения между коэффициентами, определяемого природой реакции.

Такая произвольность оказывается возможной потому, что рассмотренные выражения относятся к химическому равновесию, механизм достижения которого для термодинамики несущественен. Другими словами, закон действующих масс для равновесия не касается механизма взаимодействия реагирующих частиц. Поэтому термодинамический закон действующих масс фактически применим к равновесию любых реакций — как элементарных, так и более сложных.

В отличие от этого закон действующих масс для кинетики относится только к элементарным реакциям, каковой здесь будем

теперь считать реакцией (II.3). Согласно кинетическому закону действующих масс скорость элементарной реакции при заданной температуре пропорциональна концентрациям (в общем случае — активностям) реагирующих веществ в степенях, показывающих число вступающих во взаимодействие данных частиц:

$$\vec{r} = k a_{A_1}^{v_1} a_{A_2}^{v_2} \dots \quad (\text{II.56})$$

Эти степени, очевидно, должны быть равны стехиометрическим коэффициентам уравнения реакции (II.3). Для той же реакции в обратном направлении справедливо аналогичное уравнение

$$\overleftarrow{r} = \overleftarrow{k} a_{A_1}^{v'_1} a_{A_2}^{v'_2} \dots \quad (\text{II.57})$$

В этих выражениях коэффициент пропорциональности в каждом из слагаемых, постоянный при данной температуре, называют константой скорости соответствующей реакции. Так же, как в выражении закона действующих масс для равновесия, здесь величины активности могут быть заменены в соответствующих условиях на концентрации, летучести, парциальные давления компонентов реакции.

Наблюдаемая скорость элементарной стадии, как указывалось в предыдущем параграфе, выражается алгебраической суммой скоростей элементарных реакций в прямом и обратном направлениях. Отсюда в соответствии с законом действующих масс и равенством (II.43)

$$r = k_s a_{A_1}^{v_1} a_{A_2}^{v_2} \dots - k_{-s} a_{A_1}^{v'_1} a_{A_2}^{v'_2} \dots \quad (\text{II.58})$$

В предельном случае, по достижении равновесия, очевидно $r = 0$ и

$$(r_s)_e = (r_{-s})_e \quad (\text{II.59})$$

Отсюда с учетом равенств (II.56) и (II.57) получается выражение (II.50) при

$$k_s/k_{-s} = K \quad (\text{II.60})$$

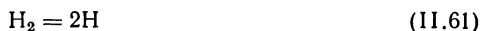
Оно означает, что кинетический закон действующих масс в предельном случае приводит к выражению закона действующих масс для равновесия данной элементарной реакции. Этим путем и был дан кинетический вывод закона действующих масс для равновесия. Такое соответствие возможно, если элементарные реакции в обоих направлениях протекают вплоть до равновесия независимо, не влияя друг на друга.

Хотя исторически сложилось, что оба закона — для равновесия и кинетики — носят одинаковые названия (оправдываемые тем, что при равновесии выражения обоих законов переходят друг в друга), как видно, выражения их имеют различный смысл. Кроме формального различия, обусловленного отличием

равновесных и неравновесных величин, оно оказывается более глубоким, вытекающим из физического смысла этих законов.

Как отмечалось выше, стехиометрия элементарных реакций не может быть произвольной даже при сохранении постоянства отношения между соответствующими стехиометрическими коэффициентами. Такая однозначность стехиометрических уравнений элементарных реакций связана с тем, что эти уравнения отражают определенный механизм взаимодействия реагирующих частиц в элементарном акте. В соответствии с этим, кинетический закон действующих масс должен однозначно выражать скорость элементарной реакции при совершенно определенной ее стехиометрии, соответствующей механизму элементарного взаимодействия.

Рассмотрим, например, реакцию высокотемпературной диссоциации водорода



считая ее элементарной. При расчетах равновесия этой реакции, несмотря на то, что она элементарна, можно было бы относить константу равновесия не только к уравнению (11.61) (к молю водорода), но и к одному грамм-атому водорода:



чему отвечает равновесие

$$K' = P_{\text{H}}/P_{\text{H}_2}^{0,5} \quad (11.63)$$

столь же правомочное, как и

$$K = P_{\text{H}}^2/P_{\text{H}_2} \quad (11.64)$$

Оба они дают одну и ту же величину степени диссоциации водорода при заданной температуре и потому равнозначны.

Подобный подход был бы принципиально недопустим при описании той же реакции кинетическим законом действующих масс. Тогда скорость реакции выразилась бы либо

$$r = \vec{k}P_{\text{H}_2} - \overleftarrow{k}P_{\text{H}}^2 \quad (11.65)$$

либо

$$r = \vec{k}P_{\text{H}_2}^{0,5} - \overleftarrow{k}P_{\text{H}} \quad (11.66)$$

Однако характер зависимости скорости диссоциации водорода от его парциального давления определяется природой реакции и механизмом и не может зависеть от того, какое стехиометрическое уравнение этой реакции мы выбрали. Поэтому в данном

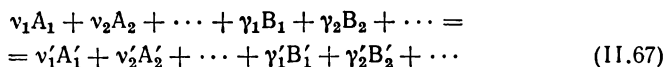
случае было бы справедливо лишь единственное выражение (II.65), соответствующее написанию уравнения реакции (II.61), отражающему механизм элементарного превращения.

Таким образом, в отличие от закона действующих масс для равновесия количественное выражение кинетического закона действующих масс строго однозначно, соответствуя определенному механизму элементарного взаимодействия и отвечающему ему стехиометрическому уравнению. Отсюда возникает следствие, что в выражении кинетического закона действующих масс в соответствии с физическим смыслом этого закона показатели степеней могут быть только целочисленными и положительными, отвечающими величинам стехиометрических коэффициентов в уравнениях элементарных реакций. В уравнения скорости элементарной реакции в прямом направлении не должны входить активности (концентрации) ее продуктов. В противоположность этому, выражения закона действующих масс для равновесия, даже если они относятся к элементарным реакциям, могут иметь дробные показатели степеней (при формальном, хотя и неточном выборе уравнения реакции с такими стехиометрическими коэффициентами), причем эти выражения содержат активности (концентрации) как исходных веществ, так и продуктов реакции. Наконец, если данное элементарное взаимодействие описывается уравнением реакции (II.3), то не может быть, чтобы в уравнение кинетического закона действующих масс не входили активности (концентрации) каких-либо исходных веществ, т. е. чтобы некоторые показатели степеней были бы равны нулю, так как это противоречило бы самому смыслу закона действующих масс. Последнее относится и к закону действующих масс для равновесия, поскольку активности (концентрации) всех участвующих в нем веществ должны входить в выражение константы равновесия.

Название закона *действующих масс* (а не закона *действия* масс, как он именуется некоторыми авторами) выражает смысл, приданный этому закону его авторами, которые под термином «действующие массы» понимали именно концентрации вступающих во взаимодействие частиц. Как отмечает Гаммет [107], закон действующих масс может считаться одним из наиболее твердо установленных обобщений в химии.

Формальным аналогом кинетического закона действующих масс для элементарных процессов на твердых поверхностях является закон действующих поверхностей Лэнгмюра [24, 105-108]. Согласно его первоначальной формулировке скорость реакции пропорциональна поверхностным концентрациям реагирующих веществ в степенях, равных стехиометрическим соотношениям, в которых они вступают во взаимодействие. Кроме того, если реакция протекает с увеличением числа частиц, скорость ее также пропорциональна концентрации свободных мест поверхности в степени, равной увеличению числа адсорбированных частиц в элементарном акте поверхностного взаимодействия.

В общем виде здесь рассматривается элементарная реакция



с учетом веществ A_1, A_2, \dots , вступающих во взаимодействие из адсорбированного состояния, и веществ B_1, B_2, \dots , реагирующих непосредственно из объемной фазы, с образованием адсорбированных продуктов A'_1, A'_2, \dots и одновременно продуктов B'_1, B'_2, \dots , выделяющихся сразу в объемную фазу, с соответствующими стехиометрическими коэффициентами. Если эта реакция идет с увеличением числа молекул (или частиц) на поверхности, т. е.

$$\Delta \nu > 0 \quad (II.68)$$

то скорость ее в соответствии с законом действующих поверхностей выразится:

$$r = \vec{k} \theta_{A_1}^{\nu_1} \theta_{A_2}^{\nu_2} \dots \theta_0^{\Delta \nu} \dots a_{B_1}^{\gamma_1} a_{B_2}^{\gamma_2} \dots - \overleftarrow{k} \theta_{A_1}^{\nu'_1} \theta_{A_2}^{\nu'_2} \dots a_{B_1}^{\gamma'_1} a_{B_2}^{\gamma'_2} \dots \quad (II.69)$$

где $\theta_{A_1}, \theta_{A_2}, \dots, \theta_{A'_1}, \theta_{A'_2}, \dots$ — степени покрытия поверхности компонентами реакции, соответственно веществами $A_1, A_2, \dots, A'_1, A'_2$; θ_0 — доля свободной поверхности.

При $\Delta \nu < 0$ множитель $\theta_0^{\Delta \nu}$ из этого выражения исчезает (из первого слагаемого, но появляется во втором слагаемом), так как тогда число частиц на поверхности возрастает в ходе обратной реакции. При протекании реакции без изменения числа частиц на поверхности $\Delta \nu = 0$, тогда доля свободной поверхности не учитывается. Если во взаимодействие вступают вещества только из адсорбированного состояния, а образующиеся продукты все адсорбируются, то $\gamma_1 = \gamma_2 = \dots = \gamma'_1 = \gamma'_2 = 0$ и остается выражение

$$r = \vec{k} \theta_{A_1}^{\nu_1} \theta_{A_2}^{\nu_2} \dots \theta_0^{\Delta \nu} - \overleftarrow{k} \theta_{A_1}^{\nu'_1} \theta_{A_2}^{\nu'_2} \dots \quad (II.70)$$

Хотя закон действующих поверхностей и является распространением на элементарные стадии поверхностного взаимодействия закона действующих масс, он имеет указанные ниже существенные отличия от последнего, частично отмеченные в предыдущей главе.

1. Закон действующих поверхностей не носит такого универсального характера, как закон действующих масс и применим лишь для процессов в идеальных поверхностных слоях, только для которых справедлив закон адсорбции Лэнгмюра ([17], с. 76) при равноценности всех активных мест, неизменности их количества в ходе реакции и отсутствии взаимодействия между адсорбированными частицами. Всякое отклонение от закономерностей идеального поверхностного слоя исключает возможность применения закона действующих поверхностей ([17], с. 169).

2. Уравнения закона действующих поверхностей содержат величины поверхностных концентраций, не определяемые непосредственно в кинетическом эксперименте, а требующие выражения их через объемные концентрации на основе закона Лэнгмюра. Вследствие этого зависимость скорости реакции от определяемых в опыте объемных концентраций (активностей) в общем случае уже не имеет степенного характера, а выражается более сложными соотношениями с большим числом постоянных.

3. Ввиду того, что поверхностная концентрация данного исходного вещества зависит от равновесных давлений всех компонентов реакции в поверхностном слое, в выражение скорости реакции в прямом направлении в общем случае могут входить также и объемные концентрации продуктов реакции.

4. Поскольку вещества, реагирующие в адсорбированном состоянии должны быть доставлены ранее на поверхность и затем удалены с нее, закон действующих поверхностей фактически предполагает многостадийность реакции, в отличие от закона действующих масс.

Так, рассмотрим в качестве примера необратимую реакцию окисления водорода



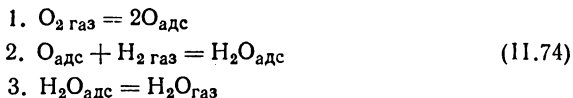
если она протекает гомогенно в газовой фазе либо на поверхности твердого катализатора. Если считать эту реакцию в газовой фазе элементарной, тогда в соответствии с изложенным выше уравнение (II.71) должно быть заменено уравнением реакции



Скорость такой гомогенной реакции в соответствии с законом действующих масс выразится уравнением:

$$r = kP_{\text{O}_2}P_{\text{H}_2}^2 \quad (\text{II.73})$$

Примем, что та же реакция на твердом катализаторе протекает через элементарные стадии:



и в системе устанавливается адсорбционное равновесие по отношению к кислороду и к водяному пару. Тогда степень покрытия поверхности кислородом θ_1 выразится отношением

$$\theta_1 = a_1P_{\text{O}_2}^{0,5} / (1 + a_1P_{\text{O}_2}^{0,5} + a_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (\text{II.75})$$

(где a_1 и $a_{\text{H}_2\text{O}}$ — соответствующие адсорбционные коэффициенты), и отсюда согласно закону действующих поверхностей

$$r = k\theta_1P_{\text{H}_2} = ka_1P_{\text{O}_2}^{0,5}P_{\text{H}_2} / (1 + a_1P_{\text{O}_2}^{0,5} + a_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (\text{II.76})$$

(здесь $\Delta v = 0$). Это уравнение упрощается, если например $1 + a_1 P_{O_2}^{0,5} < a_{H_2O} P_{H_2O}$, тогда

$$r = k' P_{H_2} P_{O_2}^{0,5} P_{H_2O}^{-0,5} \quad (11.77)$$

Хотя такое выражение получено формально и не описывает действительно наблюдаемые на опыте кинетические закономерности, оно показывает путь перехода от закона действующих поверхностей к уравнениям скорости каталитических реакций. Из него видно также, что уравнения, вытекающие из закона действующих поверхностей, могут быть более сложными, чем предусматриваемые законом действующих масс и, в частности, могут содержать концентрацию продуктов реакции в отрицательных степенях.

Закон действующих поверхностей в целом неприменим при отклонениях от закономерностей реакций в идеальном поверхностном слое, однако он, как и закон действующих масс, лежит в основе вывода уравнений скоростей реакций и для более сложных случаев.

8. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Важнейшим количественным выражением кинетических закономерностей реакций (т. е. зависимостей их скоростей от различных факторов) являются кинетические уравнения. Они характеризуют в явной форме скорость реакции как функцию от концентраций (активностей, летучестей, парциальных давлений, мольных долей) компонентов реакции. Так, скорость реакции (II.3) может быть описана кинетическим уравнением в общем виде:

$$r = \varphi(a_{A_1}, a_{A_2}, \dots, a_{A_1'}, a_{A_2'}, \dots) \quad (11.78)$$

или

$$r = \varphi(P_{A_1}, P_{A_2}, \dots, P_{A_1'}, P_{A_2'}, \dots) \quad (11.79)$$

Вид этих функций может быть различным, чем и определяются изменения скорости реакции в ходе процесса. Уравнения включают и постоянные, зависящие от температуры, а потому описывают также суммарную температурную зависимость скорости реакции.

Простейшими кинетическими уравнениями, характеризующими степенную зависимость скорости элементарной реакции от концентраций (активностей) ее компонентов являются уравнения закона действующих масс. Здесь эта функция выражается целочисленными положительными степенями концентраций исходных веществ и степенями, равными нулю для продуктов реакции.

Скорость элементарных реакций, протекающих на твердых поверхностях в идеальном адсорбированном слое, описывается

кинетическими уравнениями, вытекающими из выражений закона действующих поверхностей. Уже в таких случаях кинетические уравнения не обязательно выражаются степенными функциями, а отвечают более сложным зависимостям, как это было видно в предыдущем параграфе.

Кинетические уравнения реакций, состоящих из ряда стадий или протекающих одновременно в нескольких направлениях, могут носить более сложный характер. При рассмотрении элементарных стадий мы могли их скорость представить как разность скоростей элементарных реакций в прямом и обратном направлениях. Отсюда и возникла возможность выражения кинетического уравнения элементарной стадии в виде разности двух кинетических уравнений элементарных реакций, определяемых законом действующих масс.

Аналогичную возможность для сложных реакций, протекающих в нескольких направлениях, не всегда удастся реализовать. Здесь понятие реакции в прямом и обратном направлениях не имеет уже такого смысла, как для элементарных стадий, и их различить не так просто. Поэтому и кинетические уравнения сложных реакций, в общем случае, не всегда можно сводить к разности кинетических уравнений реакции в прямом и обратном направлениях. В тех случаях, когда это возможно, скорость сложной реакции в дальнейшем будет описываться выражениями

$$r = \vec{\varphi}(c_{A_1}, c_{A_2}, \dots, c_{A'_1}, c_{A'_2}, \dots) - \overleftarrow{\varphi}(c_{A_1}, c_{A_2}, \dots, c_{A'_1}, c_{A'_2}, \dots) \quad (II.80)$$

если функции $\vec{\varphi}$ и $\overleftarrow{\varphi}$ будут обладать таким свойством, что при удалении от равновесия в одну сторону будет справедливо неравенство

$$\vec{\varphi} \gg \overleftarrow{\varphi} \quad (II.81)$$

а при удалении от равновесия в другую сторону — неравенство

$$\overleftarrow{\varphi} \gg \vec{\varphi} \quad (II.82)$$

Приписав каждому из слагаемых смысл кинетического уравнения реакции, соответственно, в прямом и обратном направлениях, можно распространить тогда эту возможность и на некоторые случаи сложных реакций.

Если кинетическое уравнение имеет степенную форму, то величину показателя степени при концентрации (активности, парциальном давлении) данного вещества называют порядком реакции. Так, в уравнении

$$r = kc_{A_1}^{n_1} c_{A_2}^{n_2} \dots c_{A'_1}^{n'_1} c_{A'_2}^{n'_2} \dots \quad (II.83)$$

где $n_1, n_2, \dots, n'_1, n'_2, \dots$ — порядки реакции соответственно по веществам $A_1, A_2, \dots, A'_1, A'_2, \dots$ и т. д.

Величины n в общем случае (в отличие от кинетических уравнений элементарных реакций) могут быть целочисленными, дробными, положительными, отрицательными или равными нулю. Алгебраическая сумма показателей степеней выражает суммарный порядок реакции.

Величинам порядков реакции нельзя просто приписать какой-либо физический смысл, для этого необходимо выяснить ее механизм и проанализировать, каким образом из него вытекает данное кинетическое уравнение. Лишь в случае элементарной реакции порядок ее по каждому из компонентов определяется соответствующими стехиометрическими коэффициентами, связанными с механизмом элементарного взаимодействия. Эти величины называют потому стехиометрическим порядком реакции или молекулярностью. Элементарная реакция моно-, би- или тримолекулярна, если в элементарном взаимодействии участвуют соответственно одна, две или три молекулы. Таким образом, порядок реакции указывает лишь на показатель степени, в котором концентрация данного вещества входит в кинетическое уравнение, а молекулярность — на механизм взаимодействия в элементарном акте.

Как видно из уравнения (II.83), величина порядка реакции по компоненту A_j представляет собой зависимость:

$$n_j = \frac{\partial \ln r}{\partial \ln c_{A_j}} \quad (\text{II.83a})$$

в которой n_j не должен зависеть от концентраций. Некоторые авторы, однако, распространяют это выражение и на кинетические уравнения более сложной, нестепенной формы. Тогда, в общем случае, такая условная величина уже зависит от концентраций, что и указывает на более сложную форму кинетического уравнения, как и на нецелесообразность использования при этом понятия порядка реакции.

Форма кинетического уравнения и характеризуемая им количественная зависимость скорости реакций от концентраций ее компонентов вытекают из определенного механизма процесса и конкретных условий его осуществления. Поэтому каждое кинетическое уравнение (т. е. вид функции и значения входящих в него постоянных) справедливо только в определенном интервале указанных условий (температура, давление, состав реакционной смеси и т. п.), в которых оно получено. При изменении условий внутри изученного интервала (в котором доказано выполнение данного кинетического уравнения) могут изменяться значения входящих в него постоянных (в силу зависимости их от температуры, а также в случае отклонений от законов идеальных газов). Вне изученных условий может оказаться справедливым уже совсем другое кинетическое уравнение.

Изменение характера кинетической зависимости (т. е. переход к другим кинетическим уравнениям) может быть следствием

разных причин — не только изменений механизма процесса, но и изменений соотношений концентраций компонентов реакции, степени покрытия ими поверхности в результате изменений условий, степени удаления от равновесия, побочных процессов, накладывающихся на закономерности основной реакции и т. п. Поэтому при переходе от одного катализатора к другому даже без изменения химической природы его основного компонента, а вследствие, например, модифицирования, в общем случае нельзя исключить возможность изменения кинетического уравнения данной реакции.

Истинный характер кинетической зависимости, характеризуемой видом кинетического уравнения, может маскироваться условиями процесса. Так например, если реакция проводится в большом избытке концентрации одного из компонентов, то будет казаться, что скорость реакции от него не зависит. Аналогичным будет случай, когда концентрация данного компонента сохраняется постоянной в ходе реакции, например, вследствие поддержания постоянной упругости насыщенного пара этого вещества или постоянной его концентрации в растворе. Отсюда различают наблюдаемый, кажущийся и истинный порядки реакции. Поэтому при анализе кинетических зависимостей и составлении кинетических уравнений должны быть приняты во внимание все факторы, могущие влиять на их истинный характер. В связи с этим Вэй [109] отмечает, что мы часто имеем дело с «замаскированной кинетикой», потому что «...наблюдаемые кинетические зависимости — совсем не то, что они в действительности означают...».

В сложных случаях некоторые авторы сохраняют неявную форму зависимости скорости реакции от концентраций компонентов, оставляя также среди них и концентрации промежуточных соединений. Так как привести эти выражения к более удобному виду затруднительно, их можно условно также считать кинетическими уравнениями. Они характеризуют, в частности, нестационарные (см. дальше) изменения активности катализатора, что весьма существенно для описания закономерностей процесса.

9. КОНСТАНТА СКОРОСТИ И ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ

Как указывалось выше, коэффициент пропорциональности в выражении кинетического закона действующих масс называют константой скорости реакции. Он представляет собой значение скорости реакции при значениях активностей (концентраций) реагирующих веществ, равных единице. Поэтому константу скорости именуют иногда удельной скоростью реакции, т. е. скоростью, отнесенной к единичным концентрациям исходных компонентов. Размерность константы скорости определяется размерностями скорости реакции и остальных множителей в правой части уравнений (II.56) и (II.57).

Поскольку закон действующих масс относится к элементарным реакциям, то и константа скорости также является величи-

ной, характеризующей скорость элементарных реакций и стадий. Для уравнений закона действующих поверхностей, как и в выражениях закона действующих масс, константами скорости можно считать коэффициенты пропорциональности в уравнениях (II.69) и (II.70), но не там, где эти коэффициенты представляют собой сложные выражения, состоящие, по крайней мере, из двух сомножителей, например, в уравнении (II.77).

В кинетических уравнениях реакций (не обязательно элементарных) условно, хотя и неточно, сохраняют то же наименование постоянной, как константы скорости для коэффициента пропорциональности в числителе уравнения. Эта неточность обусловлена как раз тем, что постоянные в таких уравнениях в общем случае содержат несколько констант. При этом следует учитывать, что такие константы на самом деле не характеризуют только скорость какой-то одной элементарной стадии. В дальнейшем, без специальных оговорок, мы будем именовать константами скорости только соответствующие величины, относящиеся к элементарным стадиям.

Константа скорости является постоянной, характеризующей скорость элементарной реакции при фиксированном составе реакционной смеси и заданной температуре. При изменении температуры скорость реакции изменяется и при сохранении того же состава реакционной смеси определяется температурной зависимостью константы скорости.

Температурная зависимость константы скорости выражается законом Аррениуса [110]. Согласно этому закону

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{E}{RT^2} \quad (II.84)$$

(где E — постоянная) константа скорости экспоненциально возрастает с температурой:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (II.85)$$

Предэкспоненциальный множитель k_0 в первом приближении не зависит от температуры. Смысл его раскрывает теория абсолютных скоростей реакций (см. дальше). Из кинетических уравнений, выражающих закон действующих поверхностей или закон действующих масс, следует, что

$$\frac{\partial \ln k}{\partial T} = \frac{\partial \ln r}{\partial T} \quad (II.86)$$

если все остальные величины, характеризующие величину скорости реакции, не изменяются с температурой. Тогда температурная зависимость скорости реакции также является экспоненциальной и формально может быть описана уравнением, аналогичным (II.85).

Постоянная E выражает энергию активации элементарной реакции, т. е. минимальное избыточное количество энергии по

сравнению со средней энергией исходных частиц в данной системе, необходимое для осуществления элементарного акта.

Понятие энергии активации трактуется по-разному в зависимости от того, в каких условиях ее рассматривать и из какого нулевого уровня отсчета энергии исходить. Из рис. 1 видно, что разность уровней энергии в исходном состоянии системы и в состоянии, отвечающем конфигурации, необходимой для осуществления превращения в продукт элементарной реакции, представляет собой ее энергетический барьер. Так как уровни отсчета энергии могут быть различными, понятия энергии активации трактуются неоднозначно.

Высоту энергетического барьера (рис. 3)

$$E_0 = (\varepsilon - \varepsilon_0)_{T=0} N_A \quad (11.87)$$

(N_A — число Авогадро) характеризует величина энергии активации, отсчитываемая от наинизшего уровня энергии системы при абсолютном нуле. Такая микроскопическая трактовка относится к величинам, называемым некоторыми авторами «классической» [111] или «потенциальной» [4] энергией активации. Микроскопической ее можно называть потому, что она характеризует запас энергии данных частиц, а не среднюю энергию множества частиц с разным запасом энергии.

Состоянию активированного комплекса отвечает величина энергии активации в виде теплоты его образования, характеризующая разность уровней энергий конфигурации активированного комплекса ε_t и в исходном состоянии при $T = 0$, но с учетом нулевой энергии системы (рис. 3):

$$E'_0 = (\varepsilon_t - \varepsilon'_0)_{T=0} N_A \quad (11.88)$$

Эта величина представляет собой также энергию активации с учетом нулевой энергии. Нулевая энергия характеризует энергию колебаний частиц в молекулах на наинизшем колебательном уровне при абсолютном нуле. Энергетические уровни, отвечающие исходному состоянию системы и активированному комплексу, соответственно повышаются за счет нулевой энергии этих состояний. Если нулевая энергия в активированном состоянии выше, чем в исходном, то величина E'_0 может несколько превышать E_0 . Величина E'_0 также является микроскопической, отражая изменения запаса энергии данной исходной частицы или данной системы частиц без усреднения,

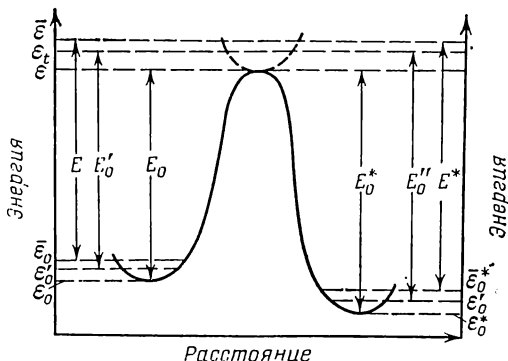


Рис. 3. Изменения энергетических уровней и энергия активации.

При рассмотрении средних энергий частиц в активированном и исходном состояниях

$$E = (\bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}_0) T N_A \quad (11.89)$$

мы уже оперируем макроскопическим (статистическим [112]) понятием энергии активации. Эта величина не может быть отнесена к абсолютному нулю, она относится к температуре T , за которую принимается температура эксперимента. Здесь величины энергии, характеризующие каждое состояние, усреднены, чем учитываются неодинаковые уровни разных частиц одной и той же химической природы. Различия между E и E_0 весьма невелики, порядка RT , поэтому в обычных расчетах ими часто пренебрегают. Мы будем в дальнейшем во всех случаях пользоваться термином «энергия активации». В уравнение Аррениуса входит макроскопическая величина E , в соответствии со смыслом закона Аррениуса, рассматривающего необходимый избыток над средней энергией молекул в исходном состоянии. Ройтер [113] именуется ее «теплотой активации» в отличие от энергии активации E_0 , но мы в дальнейшем не будем делать между ними различие.

Поскольку одно и то же активированное состояние относится к элементарной реакции как в прямом, так и в обратном направлениях, оно характеризует также и энергию активации реакции в обоих направлениях, различающихся лишь исходными уровнями энергии ε_0 и ε_0^* , т. е.

$$E_0^* = (\varepsilon - \varepsilon_0^*) T N_A \quad (11.90)$$

и

$$E^* = (\bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}_0^*) T N_A \quad (11.91)$$

Разность величин

$$E^* - E = (\varepsilon_0 - \varepsilon_0^*) T N_A = Q \quad (11.92)$$

представляет собой разность уровней обоих исходных состояний и равна тепловому эффекту реакции. В дальнейшем при одновременном рассмотрении энергии активации реакции в прямом и обратном направлениях будет удобно обозначать величины E и E^* соответственно через \vec{E} и \overleftarrow{E} .

Таким образом, закон Аррениуса рассматривает долю частиц в данной системе, запас энергии которых достаточен для осуществления элементарной реакции. Эта доля определяется экспоненциальным множителем уравнения (11.85). С повышением температуры средняя энергия исходной системы возрастает, увеличивается число частиц, обладающих необходимым избытком энергии, что и ведет к повышению скорости реакции.

Как видно, понятие энергии активации, как и константы скорости, подобно самому закону Аррениуса, строго говоря, относится к элементарным реакциям. При переходе к многостадийным реакциям, описываемым уже не законом действующих масс, а бо-

лее сложными кинетическими уравнениями, даже если они содержат лишь одну постоянную, картина температурной зависимости скорости процесса может усложняться. Это связано с тем, что, как отмечалось выше, постоянные кинетических уравнений могут представлять собой сложные выражения, содержащие несколько констант. Каждая из этих констант, если она относится к той или другой элементарной стадии, характеризуется своей температурной зависимостью. Так, если константа в кинетическом уравнении является произведением или частным констант скоростей нескольких элементарных стадий в некоторых степенях, например

$$k' = k_1^{n_1} k_2^{n_2} \quad (II.93)$$

каждая из которых подчиняется уравнению Аррениуса, то

$$RT^2 \frac{\partial \ln k'}{\partial T} = RT^2 \left(n_1 \frac{\partial \ln k_1}{\partial T} + n_2 \frac{\partial \ln k_2}{\partial T} \right) = n_1 E_1 + n_2 E_2 = E' \quad (II.94)$$

Здесь температурная зависимость константы k' как бы подчиняется уравнению Аррениуса, поскольку она может быть выражена величиной E' . Однако такая зависимость является аррениусовской лишь формально, так как она относится не к одной элементарной стадии. Возможны случаи, когда и формально константы в кинетическом уравнении не будут описываться такой зависимостью, например, если они представляют собой алгебраическую сумму констант скоростей стадий:

$$k' = k_1 \pm k_2 \quad (II.95)$$

При формальном подчинении температурной зависимости сложных констант k' уравнению Аррениуса постоянную E' , характеризующую такую зависимость, называют наблюдаемой или кажущейся энергией активации. В отличие от нее истинной энергией активации следует считать величину, характеризующую температурную зависимость скорости элементарной стадии, подчиняющуюся уравнению Аррениуса не формально, а в соответствии с его физическим смыслом.

В выражении кажущейся энергии активации могут входить не только величины энергии активации элементарных стадий, но и постоянные, характеризующие их равновесие, например, тепловые эффекты адсорбционных стадий и равновесие реакции в целом. Конкретные выражения кажущейся энергии активации для разных кинетических уравнений и механизмов каталитических реакций даны в монографии [17]. Для реакции окисления (II.72), если скорость ее отвечает схеме (II.74) и кинетическому уравнению (II.75), величина кажущейся энергии активации E' выразится следующим образом:

$$E' = E_2 - q \quad (II.96)$$

где q — тепловой эффект адсорбции кислорода.

Здесь величина q входит в выражение энергии активации (II.96), потому что изменение температуры будет влиять не только непосредственно на скорость элементарной стадии, но и на степень покрытия поверхности кислородом, определяемую адсорбционной стадией. Если бы измерения скорости данной реакции при разных температурах проводились при сохранении одной и той же степени покрытия поверхности катализатора кислородом, то тогда, очевидно, температурная зависимость определялась бы только величиной E_2 , т. е. энергия активации была бы не кажущейся, а истинной (см. [114]).

По смыслу уравнения Аррениуса выполнение его означает, что определяемая величина энергии активации (истинной или кажущейся) постоянна в наблюдаемом температурном интервале. Если температурная зависимость в данном интервале не подчиняется уравнению Аррениуса, то, очевидно, она не сможет быть охвачена одной величиной E . Неподчинение уравнению Аррениуса (даже формально) может означать либо сложный характер констант кинетического уравнения, либо то, что кинетическое уравнение при переходе от одной температуры к другой не сохраняется (если это специально не проверялось), например, вследствие изменения механизма процесса. Поэтому значения наблюдаемой энергии активации могут характеризовать температурную зависимость лишь в том интервале, в котором проводились кинетические измерения, но не вне его.

В литературе делались попытки (например [115]) обосновать оценку некоторой величины, также именуемой энергией активации, при изменении кинетики и механизма процесса. В таких случаях, как ясно из изложенного, рассматривается лишь некоторая аппроксимирующая функция, искусственно подгоняемая под разные изменения и не имеющая физического смысла энергии активации.

В заключение этого параграфа отметим, что в гетерогенном катализе величины энергии активации не столь однозначны, как в гомогенной кинетике. Действительно, в случае элементарных гомогенных реакций, описываемых законом действующих масс, энергия активации является табличной величиной, характеризующей вместе со значением предэкспоненциального множителя скорость данной реакции в заданных условиях, изменение которых обычно не ведет к изменению характера кинетической зависимости. В гетерогенных каталитических процессах, в подавляющем большинстве являющихся сложными, наблюдаемое значение энергии активации зависит от механизма реакции, вытекающего из него кинетического уравнения, зависящего также от природы примененного катализатора, области покрытий поверхности, адсорбируемости компонентов, а также от некоторых других факторов, например, пористости катализатора. Следовательно, одной и той же реакции могут отвечать различные значения наблюдаемой энергии активации, которые в силу сложности

кинетических уравнений, даже в том интервале, где они неизменны, уже не столь однозначно характеризуют скорость реакции и ее температурную зависимость в целом.

Вместе с тем, величины наблюдаемой энергии активации и температурной зависимости констант кинетических уравнений чрезвычайно важны как при практическом использовании результатов кинетических исследований, так и для проверки, к каким возможным механизмам эти зависимости относятся. Поэтому точное измерение наблюдаемой энергии активации каталитических реакций представляет собою важный этап всякого кинетического исследования.

10. МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА И ВЗАИМОСВЯЗЬ ЕГО С КИНЕТИКОЙ РЕАКЦИИ

В химической литературе вопрос о механизме процесса трактуется различными авторами по-разному. Некоторые исследователи рассматривают механизм реакции как совокупность отдельных реакций, составляющих данный сложный процесс (см. например [116]). В некоторых работах под выяснением механизма понимается выявление области протекания реакции — кинетической или диффузионной — или установление лимитирующей стадии.

Однако большинство авторов рассматривает понятие механизма реакций с точки зрения их стадийности. Мы будем понимать под механизмом процесса качественную характеристику его внутренних закономерностей, указывающую на совокупность и сопряжение элементарных стадий (или стадий, предполагаемых элементарными) и на природу соответствующих им промежуточных соединений, определяющих осуществление реакции по всем реализуемым в данных условиях направлениям.

При варьировании условий процесса совокупность стадий и промежуточных соединений может сохраняться неизменной, хотя изменится соотношение скоростей стадий (например вследствие разной их температурной зависимости) или степень покрытия поверхности катализатора. Вопрос о соотношении скоростей стадий, строго говоря, в понятие механизма не входит, хотя его можно считать «кинетической производной» этого понятия. Разные соотношения скоростей стадий могут отвечать одному и тому же механизму, как и протекание реакции в разных областях заполнения поверхности катализатора. Это не исключает важность и необходимость выяснения соотношения скоростей стадий процесса в изучаемых условиях, что и является одной из задач исследования кинетических закономерностей.

Изменение условий процесса может также вести и к изменению его механизма. Оно может быть в частности следствием возникновения в новых условиях других преимущественно образующихся промежуточных соединений, создающих новый путь или новое

направление процесса вследствие появления других стадий, либо изменения прочности тех же промежуточных соединений. Отсюда следует, что характеристика механизма процесса может быть справедливой только в изученных условиях. При этом существенное значение имеет вопрос о том, какое промежуточное соединение (например, в гетерогенном катализе, какое поверхностное соединение) образуется преимущественно. Преимущественное образование того или другого промежуточного соединения часто оказывает решающее влияние на кинетические закономерности процесса (см. например [101]).

Кинетические закономерности реакции являются, в первую очередь, следствием того или другого ее механизма. Однако механизм процесса определяет кинетические закономерности реакции, т. е. ее кинетическое уравнение в данных условиях, не единственным образом. Форма и характер кинетических уравнений в гетерогенном катализе зависят от ряда факторов. Ими являются также соотношение скоростей стадий, адсорбируемость компонентов реакции, область протекания реакции (кинетическая или диффузионная), область покрытий поверхности катализатора (малые, средние заполнения или область насыщений), удаление от равновесия.

Поэтому одному и тому же механизму процесса в зависимости от влияния того или другого из перечисленных факторов и их изменений могут отвечать различные кинетические закономерности — разные кинетические уравнения и величины их постоянных. С другой стороны, одному и тому же кинетическому уравнению по тем же причинам соответствуют разные механизмы (см. например [117, 213]).

Таким образом, между кинетикой реакции и ее механизмом нет однозначного соответствия, хотя анализ кинетических закономерностей часто позволяет дискриминировать возможные предполагаемые варианты механизмов. Поэтому только одного исследования кинетики или анализа математическими методами, как правило, оказывается недостаточно для строгого выяснения механизма процесса. Некоторые исследователи (например [118]), однако, полагают, что кинетическое исследование в состоянии дать необходимую информацию для выяснения механизма реакции. К этому примыкают и авторы, считающие достаточной математическую обработку результатов кинетических исследований для выяснения механизма реакции [80—82] (см. выше, с. 16). Мы будем придерживаться позиции, что для выяснения механизма процесса необходимы комплексные исследования, сочетающие как детальное изучение кинетических закономерностей, так и непосредственное изучение природы промежуточных соединений и элементарных стадий другими физико-химическими методами возможно в тех же условиях.

Количественную характеристику процесса, даваемую математическим описанием его скорости в виде кинетических уравне-

ний, которые вытекают из определенных стадийных схем и выражают реализуемые в заданных условиях различные направления реакций, вместе с информацией о катализаторе и о возможных нестационарных изменениях, будем называть кинетической моделью. Кинетическая модель, в которой основным является количественное описание, неравнозначна более исчерпывающему и всестороннему понятию механизма процесса, но служит важнейшим этапом его установления.

* *

*

Проведенное здесь обсуждение основных понятий и законов кинетики, особенно касающееся элементарных стадий, законов действующих масс и действующих поверхностей должно помочь изложению следующих разделов, а потому мы позволили себе остановиться на этих вопросах подробно.

III. ТЕОРИЯ АБСОЛЮТНЫХ СКОРОСТЕЙ РЕАКЦИЙ И ЕЕ МЕСТО В КАТАЛИЗЕ

Теория абсолютных скоростей реакций [119—121] оказалась одной из самых устойчивых теорий в кинетике, выдержавшей проверку временем. Хотя теория неоднократно критиковалась с разных позиций (в том числе и философских), она успешно прилагается в разных аспектах химической кинетики в рамках своих возможностей, ограниченных ее весьма приближенным и упрощенным характером.

Теория возникла не на пустом месте. Она вобрала в себя с существенной переработкой ряд предшествовавших ей представлений и концепций химической кинетики. К ним можно отнести использование закона действующих масс, представления Аррениуса об «активных молекулах» [110], концепцию Марселена о «критических комплексах» [123], трактовку моно- и бимолекулярных реакций и теорию столкновений [124, 125], теорию скоростей реакций в растворах [126], а при переходе к процессам на поверхностях — закон действующих поверхностей и кинетику адсорбции [108]. Теоретические расчеты энергии активации элементарных процессов не являются непосредственным объектом теории абсолютных скоростей, хотя и могут рассматриваться как ее составная часть [120]. Здесь они обсуждаться не будут.

Основной особенностью теории является то, что она применима только к элементарным реакциям и элементарным стадиям. Использование ее в расчетах скоростей многостадийных процессов может осуществляться только расчленением на отдельные элементарные стадии и приложением к этим стадиям поодиночке.

Теория абсолютных скоростей реакций базируется на методе переходного состояния, дающем приближенные пути количественных расчетов скоростей элементарных процессов. Поскольку метод является расчетным, полезность и справедливость его в принятом приближении — это вопрос о согласии расчетов с опытом (если только нет противоречия с основными положениями физико-химической науки). Ниже рассмотрены его специфические особенности и характерные черты вместе с возможностями и приложениями.

1. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТОДА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

Основу метода переходного состояния представляет понятие об активированном комплексе, образование и разложение которого является необходимым условием осуществления каждого элементарного акта (см. гл. II).

В ходе элементарного акта в каждой реагирующей системе происходит перераспределение энергии за счет подвода ее, выделения, столкновений частиц и т. п. Непрерывное изменение конфигурации реагирующих частиц (межатомные расстояния, конформация и пр.) с соответствующей сменой промежуточных состояний в системе от начального до конечного описывается движением по потенциальной поверхности, траектория которого отвечает координате реакции или близким к ней, хотя и менее энергетически выгодным путям. Движение системы по другим траекториям, требующим энергетических затрат, значительно превышающих те, которые характеризуют движение по координате реакции, мало вероятно и может не рассматриваться.

Элементарный акт реакции может произойти, если система перейдет в промежуточное состояние, конфигурация которого соответствует конфигурации активированного комплекса с энергетическим запасом не меньшим, чем характеризующий наивысшую точку вдоль координаты реакции. Таким образом, активированным комплексом будем считать такое промежуточное состояние системы, конфигурация которого отвечает запасу энергии, достаточному для превращения исходных веществ в элементарном акте реакции в ее продукты. Понятие активированного комплекса имеет определенную специфику, которую рассмотрим ниже.

Поскольку активированный комплекс является промежуточным состоянием реагирующей системы, а не промежуточным соединением, он не может быть обнаружен выделением его из системы в виде особого вещества.

Если состояние активированного комплекса реализовалось, т. е. возникла конфигурация ядер и электронных облаков реагирующих частиц с запасом энергии, соответствующим такому состоянию, то элементарный акт реакции должен обязательно произойти. Это означает, что достижения состояния активированного комплекса (если реакция является адиабатической, см. дальше) оказывается уже достаточным для его превращения в продукты реакции.

Как видно, активированный комплекс представляет собой реагирующую частицу или комбинацию реагирующих частиц в некоторой конфигурации со свойственным ей определенным запасом энергии, достаточным для перехода их в продукты данного элементарного процесса. Подобным же запасом энергии (или превышающим его) могут обладать и другие «активированные» молекулы вследствие перераспределения энергии при столкновениях или

в силу других причин. Однако такие частицы или группы частиц могут и не быть активированными комплексами, если не возникнет требуемая конфигурация. Только достижения или превышения необходимого суммарного уровня энергии недостаточно для превращения «активированных» частиц в активированные комплексы. Для этого существенно, чтобы энергия определенным образом распределялась внутри таких активированных молекул с сосредоточением на тех связях, разрыв или взаимодействие которых определяют направление данного химического превращения. Следовательно, любая траектория, описывающая изменения реагирующих частиц, по которой не достигается состояние, отвечающее конфигурации активированного комплекса, даже если запас энергии превышает необходимый, не может довести систему до продуктов реакции.

Внутри активированных частиц возможно последующее перераспределение энергии (например, вследствие столкновений), в результате чего они могут изменить конфигурацию и перейти в состояние активированного комплекса, либо отдав избыток энергии, возвратиться в исходное состояние. Таким образом, в активированном комплексе избыток энергии сконцентрирован по определенным степеням свободы, соответствующим направлению превращения в продукты реакции. Само понятие активированных комплексов предусматривает обязательное их превращение в продукты данной элементарной реакции (при адиабатическом протекании). Если частицы, принявшие конфигурацию активированного комплекса с соответствующим запасом энергии, возвратятся в исходное состояние, то они не будут активированными комплексами и не учитываются в расчетах.

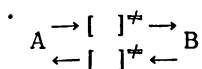
Если максимальный уровень энергии промежуточных состояний реагирующих частиц хотя бы на бесконечно малую величину не доходит до энергетического уровня активированного комплекса, то реакция не произойдет и система возвратится в исходное состояние.

Поэтому сам факт образования активированного комплекса и служит необходимым условием осуществления данного элементарного акта. Активированный комплекс образуется и разлагается, превращаясь в продукты реакции в одном элементарном акте (в элементарной стадии), и в этом заключается коренное отличие активированных комплексов от промежуточных соединений помимо того, что последние могут быть обнаружены. Действительно, промежуточные соединения, образовавшись, могут превращаться либо в продукты реакции, либо вновь в исходные вещества. Активированный комплекс лишен такого права выбора, образовавшись, он переходит в другие промежуточные состояния только в направлении перехода в продукты реакции. Образование и разложение промежуточных соединений представляет собой, по крайней мере, два элементарных процесса, каждому из которых присущ свой активированный комплекс.

Каждой элементарной стадии сложного химического превращения отвечает образование и разложение одного, специфического для нее активированного комплекса. Отсюда и следует, что скорость элементарного процесса может характеризоваться количеством активированных комплексов, образующихся за единицу времени (при подсчете за бесконечно малый промежуток времени).

Промежуточное состояние, соответствующее образованию активированного комплекса в элементарной реакции, идущей в прямом направлении, является одновременно и промежуточным состоянием, характеризующим возникновение активированного комплекса при обращении данного элементарного процесса, т. е. для элементарной реакции в обратном направлении.

Если элементарный процесс $A \rightleftharpoons B$ изобразить схемой, включающей образование активированного комплекса $[]^\ddagger$, то она должна быть выражена следующим образом:



причем оба активированных комплекса здесь идентичны и могут рассматриваться, как векторы, отличающиеся только направлением превращения.

Из изложенного здесь и в предыдущей главе ясно, что метод переходного состояния рассматривает протекание элементарной реакции как движение реагирующих частиц, описываемое некоторой оптимальной траекторией на потенциальной поверхности, из долины исходных веществ в другую долину — продуктов реакции через перевальную, седлообразную вершину, выражающую промежуточное состояние активированного комплекса. Никакое движение, огибающее перевал, не может привести в долину продуктов реакции, так как реагирующая система тогда неминуемо скатится в исходную долину. Точное движение вдоль оптимальной траектории — координаты реакции — также практически невозможно, вероятность соблюдения ее на всем протяжении ничтожна, как и для велосипедиста, едущего внутри жолоба с большой скоростью. Небольшие отклонения от такой траектории, хотя и требующие энергетических затрат, превышающих оптимальные, будут более вероятны. Это означает, что при движении по координате реакции система проходит через перевальную область потенциальной поверхности несколько выше седлообразной вершины, но не точно через нее. Поэтому и считают состоянием активированного комплекса все состояния системы, описываемые точками, попадающими в некоторую бесконечно узкую область, включающую седлообразную вершину.

Топография перевала потенциальной поверхности, как и расположения долин, зависят от характера реакции и ее особенностей. Построение поверхностей потенциальной энергии (для чего существуют лишь приближенные полуэмпирические пути [119]) по-

зволяет в принципе оценить энергетические соотношения реакции, в том числе высоту энергетического барьера.

Как видно, расчет скорости реакции требует, в первую очередь, вычисления количества активированных комплексов. Делая попытку расчета количества активированных комплексов, образующихся в единицу времени в заданных условиях, мы тем самым фактически пытаемся предсказать скорость элементарной реакции. Результаты такого расчета, очевидно, должны быть эквивалентны подсчетам числа частиц, проходящих в единицу времени через перевальную область, если бы их можно было непосредственно там наблюдать. Расчет оперирует очень большими числами, потому что даже если реагирует 1 мкмоль исходных частиц и доля их, превращающихся в продукты реакции в единицу времени, составляет лишь 10^{-7} , то она эквивалентна количеству возникающих активированных комплексов, превышающему 10^{10} . Поэтому здесь необходим статистический подход с учетом вероятности достижения состояния активированного комплекса. Для этого используются законы статистики и методы статистической механики, суть чего кратко изложена ниже.

2. СТАТИСТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСЧЕТОВ

Поскольку во всякой химической реакции, в какой бы малой степени она ни протекала, участвует колоссальное множество частиц, естественно подойти к рассмотрению их химических превращений с точки зрения законов больших чисел.

Обращение к статистической механике здесь преследует цель подсчета возможного количества активированных комплексов и тем самым количественного предсказания скорости элементарного процесса. Количество активированных комплексов в данных условиях должно зависеть от состояний исходных веществ. Поэтому необходимо учесть, как распределены последние в их возможных состояниях.

Статистическая механика, которую иногда называют «механикой больших коллективов», и рассматривает распределение множества частиц в данной системе по различным возможным состояниям. Если система в заданных условиях характеризуется определенным суммарным макросостоянием (температурой, давлением), то ему может отвечать множество разных микросостояний отдельных составляющих ее частиц. Такие микросостояния представляют собой различные способы осуществления данного макросостояния. Следовательно, число микросостояний выражает число способов, которыми может быть реализовано данное макросостояние, и чем их больше, тем больше и вероятность его осуществления.

Состояние каждой частицы характеризуется ее местонахождением и запасом энергии. Если макросостоянию системы, содержащей множество частиц N , отвечает суммарная энергия E , то

распределение ее по различным микросостояниям означает, что имеется N_1 частиц со значениями энергии между E_1 и $E_1 + dE$, одновременно N_2 частиц со значениями энергий между E_2 и $E_2 + dE$ и т. д. Статистическую механику интересует проблема, насколько вероятно каждое из возможных состояний в системе.

Энергетика разных частиц определяется возможными видами их движения. К ним относятся изменение координат частиц в пространстве (поступательное движение), изменение угловой скорости их движения (вращательное движение), изменение координат отдельных составляющих этих частиц (колебательное движение), а также движения электронов и изменения, происходящие внутри ядер, в том числе такие, как в реакциях типа орто-пара-конверсии водорода.

При рассмотрении вероятности разных состояний в системе учитываются требования квантовой механики, ограничивающей такие состояния условием их дискретности при переходе от одного к другому. Следовательно, заранее известно, что в заданной системе возможны не все энергетические уровни частиц от минимального до максимального, а лишь состояния, характеризующиеся скачкообразными переходами друг в друга, между которыми находятся нереализуемые, запрещенные уровни. Расстояния между разрешенными уровнями зависят от условий и характера рассматриваемых изменений, в определенных случаях уровни могут быть расположены столь близко, что практически изменения энергии оказываются непрерывными. Такая непрерывность свойственна поступательному движению, когда в результате бесчисленных столкновений отдельных частиц изменение их энергетических состояний практически не имеет дискретного характера.

Другие виды движения имеют явно выраженный дискретный характер энергетических уровней, они квантуются.

Если система находится в статистическом равновесии, то распределение по различным микросостояниям не должно изменяться во времени. Это означает, что в любой момент времени после достижения такого равновесия, если оно не нарушется, в состоянии, характеризуемом энергией в пределах между E_1 и $E_1 + dE$, находится N_1 частиц, в состоянии с энергией от E_2 до $E_2 + dE$ находится N_2 частиц и т. д. Сохранение статистического равновесия, т. е. отсутствие заметных нарушений его, является необходимым условием применения обычных методов статистической механики к расчетам скоростей реакций.

Наличие статистического равновесия не требует обязательного осуществления при этом химического равновесия, оно означает лишь неизменность распределения по разным микросостояниям во времени, тогда как химическое равновесие выражает неизменность соотношения концентраций исходных и конечных веществ. С другой стороны, установление химического равновесия предполагает возникновение и статистического равновесия, нарушение последнего означало бы и переход системы к химически неравно-

весному состоянию, например за счет появления разности температур.

Всякое равновесное состояние с вероятностной точки зрения может осуществляться бóльшим числом способов, чем неравновесное. Поэтому число возможных микросостояний, соответствующих данному макросостоянию, при статистическом равновесии максимально. Анализ распределения в системе по различным микросостояниям при наличии статистического равновесия с использованием общего вероятностного подхода и составляет основу статистического ее рассмотрения.

В химической кинетике, которая в обычных случаях исходит из сохранения статистического равновесия в ходе реакций («равновесная химическая кинетика» [127]), как правило, предполагается наличие свойств и условий, описываемых статистикой Максвелла—Больцмана. Эта статистика рассматривает системы при не очень низких температурах, состоящие из частиц (молекул) или несвязанных атомов, между которыми отсутствует сильное взаимодействие. Такие частицы могут находиться в разных микросостояниях, соотношение между ними задается законом распределения. В каждом данном микросостоянии частицы неразличимы между собой. Как видно, это рассмотрение может быть справедливо для идеальных газов или идеальных растворов и приближенно для реальных систем, если внутренние взаимодействия в них невелики (типа ван-дер-ваальсовых).

Другое описание для систем при низких температурах дается статистикой Ферми—Дирака. В ней рассматриваются разные квантовые состояния частиц в системе при выполнении принципа Паули (т. е. в каждом состоянии может находиться не более одной частицы). Каждой из частиц соответствует свой набор квантовых чисел и состояния этих частиц описываются антисимметричными волновыми функциями. Статистика Ферми—Дирака оказывается справедливой при рассмотрении электронного газа в металлах.

Статистика Бозе—Эйнштейна рассматривает свойства систем, число частиц которых, описываемых симметричными волновыми функциями, в каждом состоянии не ограничивается. Эта статистика используется, например, при анализе закономерностей фотонного газа.

Общий подход к статистическому описанию закономерностей систем, охватывающий их разные свойства, дан Гиббсом в виде канонического ансамбля. Рассматривается изолированная система, находящаяся в термостате (т. е. при одинаковой внешней температуре), представляющая собой некоторый ансамбль разделенных между собой макроскопических подсистем, между которыми отсутствует взаимодействие, но возможен обмен энергией при сохранении суммарного ее постоянства.

Условия, постулируемые для каждой из статистик, приводят к соответствующим законам распределения, которые могут пере-

ходить в пределе в выражения для статистики Максвелл—Больцмана (если соответственно изменяются свойства системы). Поэтому далее мы будем касаться лишь статистики Максвелла—Больцмана, как наиболее существенной для химической кинетики процессов в обычных условиях. Анализ закономерностей при нарушениях статистического равновесия рассматривает неравновесная химическая кинетика [128—130].

Для анализа распределения N частиц по состояниям при статистическом равновесии в данной системе вводится многомерное фазовое пространство, число измерений в котором равно удвоенному числу всех степеней свободы. К ним относятся характеристики местоположения частиц, соответствующего поступательным, вращательным и колебательным степеням свободы, и такое же количество импульсов этих частиц. Следовательно, в фазовом пространстве каждая частица характеризуется точкой, выражающей все координаты ее $x_i, y_i, z_i, \dots, q_i$ и импульсы $u_{x_i}, u_{y_i}, u_{z_i}, \dots, u_{q_i}$. В соответствии с принципом неопределенности точное задание одновременно значений координат и импульсов невозможно, а потому каждое состояние частицы характеризуется местонахождением ее не в точке, а в объеме n -мерного фазового пространства:

$$\Delta x_i \Delta y_i \Delta z_i \dots \Delta q_i \Delta u_{x_i} \Delta u_{y_i} \Delta u_{z_i} \dots \Delta u_{q_i} \approx h^N \quad (\text{III.1})$$

где h — постоянная Планка.

При этом значения импульсов частиц с массой их m отвечают величинам энергии:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{x_i} &= u_{x_i}^2/2m & \varepsilon_{z_i} &= u_{z_i}^2/2m \\ & & \dots & \\ \varepsilon_{y_i} &= u_{y_i}^2/2m & \varepsilon_{q_i} &= u_{q_i}^2/2m \end{aligned} \quad (\text{III.2})$$

Число частиц N_i в i -том состоянии, характеризуемом энергией в пределах от ε_i до $\varepsilon_i + d\varepsilon$, соответствующей данному объему фазового пространства, зависит от общего числа частиц N и суммы всех энергетических уровней

$$\Phi = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (\text{III.3})$$

(где k — константа Больцмана) или с учетом статистического веса разных состояний g_i , указывающего на их повторение:

$$\Phi = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (\text{III.4})$$

Величину N_i выражает закон распределения Максвелла—Больцмана

$$N_i = N \frac{e^{-\varepsilon_i/kT} \Delta x_i \Delta y_i \Delta z_i \dots \Delta u_{x_i} \Delta u_{y_i} \Delta u_{z_i}}{\sum_i e^{-\varepsilon_i/kT}} \quad (\text{III.5})$$

Равенство (III.5) характеризует распределение частиц в данной системе по различным i -тым состояниям, соответствующим ячейкам фазового пространства, с заданными значениями координат и импульсов. Это выражение отвечает дискретным переходам от одних состояний к другим, рассматриваемым статистикой Максвелла—Больцмана. В случае некантованных состояний с непрерывными изменениями их суммирование заменяется интегрированием, и тогда справедливо выражение:

$$dN = N \frac{e^{-\varepsilon_i/kT} dx_i dy_i dz_i \dots du_{x_i} du_{y_i} du_{z_i}}{\int \dots \int e^{-\varepsilon_i/kT} dx_i dy_i dz_i \dots du_{x_i} du_{y_i} du_{z_i}} \quad (\text{III.6})$$

Эти выражения лежат в основе статистики Максвелла—Больцмана, на чем и базируется трактовка закономерностей химической кинетики в обычных условиях.

Таким образом, закон Максвелла—Больцмана указывает на вероятность пребывания системы в заданном i -том состоянии, т. е. долю находящегося в нем общего числа частиц. Как видно, состояние, отвечающее какому-либо точному значению координат и импульсов, не может реализоваться, так как вероятность нахождения частиц в точке (а не в ячейке) фазового пространства равна нулю ($\Delta q_i = 0$; $\Delta u_{q_i} = 0$).

Равенства (III.5) и (III.6) охватывают распределение по состояниям практически всех газообразных тел в обычных условиях.

Величину Φ обычно называют суммой по состояниям (менее строго — суммой состояний или статистической суммой). Она является безразмерной величиной, возрастающей с повышением температуры.

Рассматривая суммы по состояниям системы в определенном объеме v , с которым связаны координаты частиц, эти суммы часто относят к единице объема, называя их функциями распределения («partition functions»):

$$\Phi/v = F \quad (\text{III.7})$$

Величины Φ и F используются для статистического обоснования термодинамических функций и некоторых других равновесных характеристик.

Статистический смысл термодинамических функций вытекает из самого понятия энтропии S . Вероятностная трактовка характеризует ее как величину, зависящую от числа способов, кото-

рыми может осуществляться данное макросостояние (т. е. термодинамической вероятности W):

$$S = k \ln W \quad (III.8)$$

Это и вскрывает статистический смысл энтропии как характеристики максимально возможного числа реализуемых в данных условиях микросостояний, соответствующего достижению химического равновесия.

В классической статистике термодинамическая вероятность осуществления того, что из общего числа частиц в каждом i -том микросостоянии находится соответственно N_i частиц, определяется равенством

$$W = N! / \prod_i N_i! \quad (III.9)$$

В данном случае термодинамическая вероятность W_i осуществления данного i -того микросостояния зависит от числа частиц в этом состоянии с учетом их неразличимости, а также количества ячеек фазового пространства g_i , в которых они могут быть размещены, если $g_i \gg N_i$:

$$W_i = g_i^{N_i} / N_i! \quad (III.10)$$

Вероятность W осуществления данного макросостояния, если приближенно считать величины g_i одинаковыми для всех микросостояний (при высоких температурах), выразится:

$$W = g_i^N / \prod_i N_i! \quad (III.11)$$

Величина энтропии системы связана с суммой по состояниям равенством, вытекающим из статистического смысла энтропии:

$$S = (U/T) + kN \ln \Phi \quad (III.12)$$

где U — внутренняя энергия системы.

Энергия Гельмгольца A выразится следующим образом:

$$A = -kTN \ln \Phi \quad (III.13)$$

откуда легко перейти к энергии Гиббса.*

Константа равновесия связана с функциями распределения компонентов реакции соотношением:

$$K = \frac{\prod_{i'} (F_{i'}^{v_{i'}})}{\prod_i (F_i^{v_i})} e^{-\frac{\sum_{i'} v_{i'} \varepsilon_{i'}^0 - \sum_i v_i \varepsilon_i^0}{kT}} \quad (III.14)$$

* Здесь и далее в соответствии с новой международной терминологией по термодинамике, вместо выражения «свободная энергия» употребляются термины «энергия Гиббса» и «энергия Гельмгольца». В тех случаях, когда выражение «свободная энергия» не требует конкретного указания на отнесение их к системе при постоянном давлении или при постоянном объеме (например, «линейные соотношения свободной энергии»), также применяется термин «энергия Гиббса».

где индексы характеризуют суммы по состояниям, соответственно для поступательного, вращательного, колебательного и электронного движений.

На самом деле это приближение не всегда оправдывается, так как, например, колебательные и вращательные движения могут взаимно влиять друг на друга, в частности, вращение молекул — изменять амплитуды колебаний составляющих их атомов. Однако допускаемая точность статистических расчетов позволяет принять подобное приближение.

Отсюда следует, что для характеристики суммы по состояниям в данной системе необходимо вычислить соответствующие суммы для указанных видов движения. Статистическая механика дает выражения для расчетов таких сумм, т. е. числовые значения энергетических уровней разных видов движения в заданных условиях. Для вычисления этих величин при данной температуре необходимо знать массы частиц, моменты инерции и частоты соответствующих колебаний. При расчетах учитывается, что для каждой молекулы, состоящей из N атомов, возможно всего $3N$ степеней свободы. Из них поступательное движение характеризует 3 степени свободы, вращательное — тоже 3 степени свободы (в случае линейных молекул, например углекислоты — 2 степени свободы) и на все колебательные степени свободы остается $3N - 6$ степеней свободы (для линейных молекул — $3N - 5$).

Каждой степени свободы поступательного движения вдоль координаты l отвечает величина суммы по состояниям:

$$\Phi_{tr} = (2\pi m^* kT / h^2)^{1/2} l \quad (III.21)$$

где m^* — приведенная масса [для молекулы, содержащей две частицы А и В имеем $m^* = m_A m_B / (m_A + m_B)$].

Для движения на плоскости (в двухмерном пространстве)

$$\Phi_{tr} = (2\pi m^* kT / h^2) l^2 \quad (III.22)$$

а в трехмерном пространстве:

$$\Phi_{tr} = (2\pi m^* kT / h^2)^{3/2} v \quad (III.23)$$

При переходе к функциям распределения получается для поступательного движения

$$\Phi_{tr} = (2\pi m^* kT)^{3/2} / h^3 \quad (III.24)$$

Для остальных видов движения функции распределения и суммы по состояниям совпадают, так как последние не зависят от объема системы.

Выражения функции распределения вращательного движения зависят от того, относятся ли они к двухатомным или многоатомным молекулам. Эти функции характеризуют различные вращательные уровни молекул и зависят от характеристик молекул — моментов инерции и чисел симметрии. Для двухатомных молекул:

$$F_r = 8\pi^2 I kT / \sigma h^2 \quad (III.25)$$

где I — момент инерции, σ — число симметрии.

Более сложное выражение справедливо для вращения многоатомных молекул, характеризуемого моментами инерции I_a , I_b , I_c по трем основным осям [126]:

$$F_r = 8\pi^2 (8\pi^3 I_a I_b I_c)^{1/2} (kT)^{3/2} / \sigma h^3 \quad (\text{III.26})$$

Число симметрии (представляющее в данном случае произведение чисел симметрии при вращении вокруг каждой из основных осей) показывает, сколько раз при вращении вокруг данной оси на 360° достигаются одинаковые, неотличимые друг от друга положения молекулы.

Число симметрии, очевидно, существенно зависит от структуры молекул. Для двухатомных молекул с одинаковыми атомами (O_2 , N_2 , N_2 и т. д.), а также для линейных молекул типа CO_2 , оно равно двум. Для молекул типа аммиака $\sigma = 3$, для воды $\sigma = 2$, для этилена $\sigma = 4$, для метана и бензола $\sigma = 12$. При точном рассмотрении вращательных функций распределения учитываются статистические веса вращения ядер и электронов, в частности для реакций, связанных с переориентацией ядерных спинов, например пара-орто-конверсии водорода.

Для выражения колебательной функции распределения учитываются энергетические уровни нормальных колебаний. Ими являются колебания разных частей молекул, совершаемые подобно связанным маятникам, с разной амплитудой, но с одинаковой частотой. Различные колебания в молекулах могут быть сведены к $3N - 6$ нормальных колебаний с частотами ν_1, ν_2, \dots , ν_{3N-6} .

Эта функция выражается произведением:

$$F_v = \prod_{i=1}^{3N-6} (1 - e^{-h\nu_i/kT})^{-1} \quad (\text{III.27})$$

(частоты ν измеряются в с^{-1} либо характеризуются величинами $\omega = \nu/c^*$ в см^{-1} , где c^* — скорость света).

Функцию распределения, учитывающую электронное движение, можно в большинстве интересующих нас случаев не учитывать, т. е. считать соответствующую энергию близкой к нулю, а следовательно $\Phi_{el} \approx 1$.

Наибольший вклад в общую сумму по состояниям системы вносит поступательное движение. Так, при обычных температурах Φ_{tr} имеет порядок 10^{24} — 10^{27} , для вращательного движения Φ_r — обычно 10—100. Значения колебательных сумм по состояниям существенно зависят от частот колебаний и температур. При этом возможны следующие крайние случаи:

$$a) h\nu \gg kT \quad (\text{III.28})$$

тогда

$$F_v \approx 1 \quad (\text{III.29})$$

При $T = 500$ К, если $\nu_i \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$ (т. е. $\omega \approx 300 \text{ см}^{-1}$), то $h\nu_i/kT \approx 1$. Поэтому уже при $\nu_i \approx 10^{14} - 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ($\omega \geq 3000 \text{ см}^{-1}$) равенство (III.29) практически реализуется. Снижение температуры способствует его выполнению и при меньших значениях частот колебаний.

Таким образом, при невысоких температурах и достаточно больших величинах ν_i колебательная часть суммы по состояниям близка к единице.

б) При достаточно высоких температурах или очень низких ν_i

$$h\nu/kT \ll 1 \quad (III.30)$$

и тогда

$$F_\nu \approx kT/h\nu \quad (III.31)$$

Однако и в таких случаях значения F_ν не будут очень велики. Так, при $T = 2000$ К, даже если $\nu = 10^{12} \text{ с}^{-1}$, т. е. при $\omega = 30 \text{ см}^{-1}$, колебательная сумма по состояниям равна 50.

Разумеется, малость величин сумм по состояниям вращательного и колебательного движений по сравнению с поступательными суммами не исключает необходимости их учета, поскольку все эти величины перемножаются при расчете статистических сумм для всех степеней свободы.

Таким образом, для вычисления сумм по состояниям необходимо обратиться к справочникам, найти значения масс молекул (и рассчитать приведенные массы), моментов инерции и частот колебаний, а при отсутствии нужных данных — оценить их, исходя из структуры молекул или по приближенным формулам.

Возможность нахождения статистических сумм и позволяет воспользоваться методом переходного состояния для расчетов предэкспоненциальных множителей констант скоростей реакций.

3. СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ МЕТОДА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

Из изложенного вытекают пути расчетов абсолютных скоростей реакций методом переходного состояния. Эти расчеты сводятся к вычислению величин предэкспоненциальных множителей константы скорости соответствующей элементарной реакции. Так как форма кинетического уравнения элементарной реакции задается законом действующих масс, то при наличии значения энергии активации такой расчет и позволяет вычислить скорость этой реакции (потому его называют расчетом абсолютной скорости реакции). Величины энергии активации в принципе доступны квантовохимической оценке, и подобные расчеты могут рассматриваться как другая сторона приложения теории абсолютных скоростей реакций.

Расчеты абсолютных скоростей реакций базируются на основных предпосылках, сформулированных выше, из которых мы здесь

и будем исходить. Прежде всего, следует ограничить системы, к которым эти расчеты применимы. Рассматриваются системы, находящиеся в статистическом равновесии, подчиняющиеся статистике Максвелла—Больцмана. При этом предполагается, что протекание данной реакции такое равновесие существенным образом не нарушает. Последнее означает, что в каждый момент времени в превращении участвует малая доля всех частиц, а превращение их протекает настолько медленно (т. е. не мгновенно), что статистическое равновесие успевает восстанавливаться, время релаксации достаточно мало. Предположение о сохранении здесь распределения Максвелла—Больцмана неоднократно подвергалось критике (см., например [130] с. 135), однако, как правило, в обычных условиях отклонения от него, по-видимому, мало заметны.

Поскольку протекание реакции не влияет на статистическое равновесие, принимается, что количество одновременно возникающих активированных комплексов столь мало, что также существенно его не изменяет, а количество исходных частиц в каждый момент времени сохраняется практически постоянным.

Точный запас энергии ϵ_i , соответствующий конфигурации активированного комплекса не может быть реализован. Поэтому все частицы, принимающие его конфигурацию и обладающие энергией в интервале от ϵ_i до $\epsilon_i + d\epsilon$, считаются активированными комплексами.

Протекание реакции рассматривается как непрерывное изменение конфигураций частиц по ее координате с соответствующими изменениями энергии вплоть до возникновения конфигурации активированного комплекса и его дальнейшего превращения в продукты реакции.

По вероятностным соображениям точное задание одновременно местоположения и энергии активированных комплексов невозможно, поэтому все частицы, оказывающиеся в интервале их движения вдоль перевала, между плоскостями, секущими координату реакции перпендикулярно к ней, на расстоянии dl считаются активированными комплексами. Другими словами, все частицы, принимающие определенную конфигурацию в интервале dl с энергией в интервале от ϵ_i до $\epsilon_i + d\epsilon$, рассматриваются как активированные комплексы. Выбор расстояния dl зависит от наблюдателя. Как показывают расчеты, он не имеет значения, величины dl при вычислении скорости реакции сокращаются.

Отсюда следует, что скорость реакции может быть вычислена с помощью наблюдателя (типа «демона Максвелла»), сидящего у вершины перевала и считающего, сколько активированных комплексов проходит по координате реакции или вблизи нее на расстоянии dl в единицу времени. Роль такого наблюдателя и должна сыграть статистическая механика.

С рассматриваемой точки зрения активированный комплекс является той же частицей (или соединением, комплексом частиц),

что и исходные, движущейся вдоль координаты реакции. Такой частице присуща характерная особенность, заключающаяся в том, что одна степень свободы у нее фиксирована. Эта степень свободы и есть координата реакции.

Прохождение по координате реакции должно заменить собою какую-либо другую степень свободы. Характер химической реакции, заключающейся, в общем случае, в разрыве одних валентных связей и образовании других валентных связей, позволяет считать, что координата реакции заменяет некоторую колебательную степень свободы. Последнее дает возможность приписать активированному комплексу $3N - 7$ (вместо $3N - 6$) колебательных степеней свободы (а для линейных структур — $3N - 6$ вместо $3N - 5$). Тем самым координата реакции рассматривается как некоторая особая степень свободы, характеризующая определенное поступательное движение частиц, находящихся в конфигурации активированных комплексов. В этой конфигурации при движении вдоль координаты реакции через вершину перевала потенциальная энергия частиц уже не изменяется, что и является признаком поступательного движения. Поэтому-то можно рассматривать движение активированных комплексов по координате реакции как поступательное.

Таким образом, активированные комплексы трактуются как обычные частицы, но в особой конфигурации, в которой вместо одной из колебательных степеней свободы появляется другая, специфичная поступательная степень свободы. Следовательно, активированные комплексы эквивалентны гипотетическим частицам, отличающимся от обычных только тем, что они обладают 4-мя степенями свободы поступательного движения вместо 3-х, причем избыточная степень свободы заменяет одно замороженное колебание (т. е. с очень большой частотой).

Такое рассмотрение, естественно, весьма упрощает действительную картину элементарного процесса. Одним из серьезных упрощений является представление координаты реакции на расстоянии dl в виде некоторого горизонтального бесконечно малого отрезка без искривления его вдоль горба перевала. Последнее и делает возможным принятие постоянства потенциальной энергии вдоль координаты реакции на этом отрезке, что исключалось бы при наличии кривизны.

Для движения вдоль координаты реакции на участке dl в сторону образования продуктов активированному комплексу необходим некоторый импульс du_i в пределах от u_i до $u_i + du_i$. Приняв конфигурацию активированного комплекса, частицы, имеющие необходимый избыток энергии, уже обладают таким импульсом. Количество активированных комплексов, очевидно, пропорционально ширине интервала dl и является конечным. Для того чтобы частицы, попав в такой интервал, смогли «повернуть назад», т. е. скатиться обратно, они должны были бы получить другой импульс в обратном направлении, больший, чем du_i . Доля таких

частиц была бы ничтожна по сравнению с общим числом активированных комплексов, а потому их можно не принимать в расчет.

Как видно из изложенного, для расчета скорости реакции нужно учесть концентрацию частиц в данном интервале dl и скорость прохождения через этот интервал. Очевидно, здесь необходимо принимать во внимание все частицы в данной конфигурации, запас энергии которых превышает ε_t . При этом можно утверждать, что большие отклонения от величины ε_t мало вероятны в соответствии с законом Максвелла—Больцмана (что и позволяет рассматривать состояния лишь в интервале от ε_t до $\varepsilon_t + d\varepsilon$).

Для выражения скорости реакции через количество активированных комплексов путь реакции может быть, для простоты, представлен в виде кривой потенциальной энергии на плоскости. Количество частиц, проходящих за время dt через сечения, ограничивающие координату реакции dl , равно c_t^* , всего в этом промежутке за время dt будет частиц $c_t^* dl$, а за единицу времени — $c_t^* \left(\frac{dl}{dt} \right)$.

Время dt может быть выражено через путь dl и среднюю скорость движения по координате реакции \bar{v} :

$$dt = dl/\bar{v} \quad (\text{III.32})$$

Тогда

$$c_t^* \frac{dl}{dt} = c_t^* \bar{v} \quad (\text{III.33})$$

Следовательно, выбор отрезка dl , пока он бесконечно мал, значения не имеет. Выражение (III.33) можно приравнять величине скорости реакции, описанной законом действующих масс:

$$r = kc_1^{v_1} c_2^{v_2} \dots = c_t^* \bar{v} \quad (\text{III.34})$$

откуда

$$k = \frac{c_t^*}{c_1^{v_1} c_2^{v_2} \dots} \bar{v} \quad (\text{III.35})$$

или

$$k = \frac{c_t}{c_1^{v_1} c_2^{v_2} \dots} \frac{\bar{v}}{dl} \quad (\text{III.36})$$

где

$$c_t = c_t^* dl \quad (\text{III.37})$$

(c_t — объемная концентрация активированных комплексов, введенная для сохранения одинаковой размерности всех концентраций).

Таким образом, константа скорости реакции может быть выражена отношением концентрации активированных комплексов (характеризуемой количеством их на единицу длины координаты

реакции dl) к концентрациям исходных веществ (в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам), умноженным на среднюю скорость \bar{v} движения активированных комплексов вдоль координаты реакции. На основе кинетической теории газов величина \bar{v} выразится

$$\bar{v} = (kT/2\pi m^*)^{1/2} \quad (\text{III.38})$$

Теперь рассмотрим, в каком состоянии активированные комплексы находятся по отношению к исходным веществам. Если бы активированные комплексы и исходные частицы находились в химическом равновесии, тогда бы мы имели выражение

$$[(c_1)_e / (c_1)_e^{v_1} (c_2)_e^{v_2} \dots] = K^* \quad (\text{III.39})$$

(где K^* — константа такого равновесия). Однако поскольку в каждый момент образование активированных комплексов заметно не влияет на концентрации исходных веществ, то

$$\begin{aligned} (c_1)_e &\approx c_1 \\ (c_2)_e &\approx c_2 \\ &\dots \end{aligned} \quad (\text{III.40})$$

т. е. текущие концентрации исходных веществ практически не отличаются от равновесных по отношению к образующимся активированным комплексам, хотя в действительности химическое равновесие между ними не устанавливается.

Согласно закону действующих масс выражение скорости элементарной реакции не должно изменяться вплоть до достижения равновесия, где она уравнивается величиной скорости реакции в обратном направлении. При этом вследствие независимости обеих реакций, если устранить каким-либо образом обратную реакцию, скорость реакции в прямом направлении не должна измениться. Это и означает, что наличие или отсутствие реакции в обратном направлении никак не должно сказываться на равновесных концентрациях, даже если представить себе, что они образуются только за счет прямой реакции.

Изложенное означает, что при практически остающемся неизменном количестве исходных частиц в каждый момент времени количество возникающих активированных комплексов, целиком превращающихся затем в продукты реакции, также фактически не должно отличаться от равновесного относительно исходных веществ, несмотря на отсутствие химического равновесия.

Аналогичная ситуация имеет место и если рассматривать протекание реакции в обратном направлении. В ней возникают те же активированные комплексы, двигающиеся в обратном направлении, образующиеся из продуктов прямой реакции и превращающиеся в исходные вещества. В точке химического равновесия количества активированных комплексов, движущихся в обоих направлениях в единицу времени, равны, что выражается равен-

ством скоростей прямой и обратной реакций. Тогда количество активированных комплексов, образующихся в прямой реакции должно быть равно половине общего количества их, возникающих в единицу времени.

В отсутствие химического равновесия между исходными веществами и продуктами реакции скорость ее в прямом направлении, как и количество движущихся туда активированных комплексов, всегда больше, чем в обратном. Отличие от состояния химического равновесия между активированными комплексами и реагирующими веществами здесь заключается в том, что необходимое для наличия такого равновесия обратное превращение в исходные вещества образовавшихся из них активированных комплексов полностью отсутствует. Одновременно можно рассматривать и соотношение количеств активированных комплексов и продуктов реакции. Очевидно, что и здесь нет химического равновесия, хотя количество возникающих из продуктов реакции активированных комплексов также не отличается от равновесного по отношению к ним.

Заметим, что если бы химическое равновесие между исходными веществами и активированными комплексами все-таки возникло, то следовало бы также принять возникновение химического равновесия между ними и продуктами реакции. Тогда бы имели место два равновесия — между исходными веществами и активированными комплексами, с одной стороны, и между последними и продуктами реакции, с другой стороны. Следовательно, мы бы находились в точке равновесия между исходными веществами и продуктами реакции, вопреки условию задачи. Таким образом, в действительности никакого химического равновесия здесь не может быть.

Для иллюстрации поставим мысленно следующий опыт. В замкнутую систему, состоящую из сосуда большого объема и припаянных к нему с двух сторон ловушек, помещена стехиометрическая азото-водородная смесь при атмосферном давлении и 500°C . В первой ловушке, охлаждаемой до -109°C , кроме того, заморожено некоторое количество аммиака, вторая ловушка охлаждается до -196°C , вследствие чего в нее непрерывно перегоняется через весь объем аммиак из первой ловушки. Концентрация аммиака в объеме будет сохраняться неизменной до полного исчерпания в первой ловушке и составит 0,12% (об.), в соответствии с упругостью насыщенного пара при -109°C . Эта концентрация как раз является равновесной относительно азото-водородной смеси в заданных условиях. Поскольку концентрации всех компонентов здесь не отличаются от равновесных, мы имеем формально модель равновесной системы, в которой молекулы аммиака непрерывно обновляются за счет перетекания из первой ловушки во вторую. Однако несмотря на это, в данной системе нет химического равновесия, так как взаимные переходы компонентов реакции не имеют места. Последнее никак не препятствует тому,

чтобы выразить соотношение концентраций компонентов формально законом действующих масс для равновесия.

Описанная система может одновременно служить иллюстрацией обсуждаемого вопроса, где движущиеся в одном направлении относительно малые количества молекул аммиака представляют собою «модели» активированных комплексов. Если теперь в сосуд внести достаточное количество катализатора, то ситуация коренным образом не изменится — аммиак будет участвовать в двух взаимно противоположных реакциях, хотя количество его в объеме останется прежним и внешне ничего не произойдет. Аналогичным образом, и концентрация активированных комплексов, проходящих в одном направлении через барьер, не изменится по достижении равновесия в системе. Это и дает право охарактеризовать систему «псевдоравновесием» (III.39), т. е. считать отношение концентраций в равенстве (III.36) константой такого равновесия K^* с участием воображаемых частиц, по всем свойствам подобных активированным комплексам

$$\frac{c_t}{c_1^{v_1} c_2^{v_2} \dots} = K^* \quad (\text{III.41})$$

причем свойства этих частиц могут быть описаны функцией распределения F^\ddagger . Тогда из выражений (III.36) — (III.41) имеем

$$k = K^* \left(\frac{kT}{2\pi m^*} \right)^{1/2} \frac{1}{dl} \quad (\text{III.42})$$

Константа K^* в соответствии с равенством (III.14) в данном случае выразится:

$$K^* = \frac{F^\ddagger}{F_1^{v_1} F_2^{v_2} \dots} e^{-\Delta \epsilon_0^\ddagger / kT} \quad (\text{III.43})$$

где $\Delta \epsilon_0^\ddagger$ — нулевая энергия образования активированных комплексов из исходных веществ, отнесенная к одной частице (разность энергий колебаний в переходном и исходном состояниях при абсолютном нуле).

Величина F^\ddagger может быть представлена следующим образом:

$$F^\ddagger = f^\ddagger F_t' \quad (\text{III.44})$$

где F_t' — функция распределения по всем степеням свободы, кроме координаты реакции dl и f^\ddagger — вклад в функцию распределения, характеризующий дополнительную поступательную степень свободы вдоль этой координаты:

$$f^\ddagger = (2\pi m^* kT / h^2)^{1/2} dl \quad (\text{III.45})$$

Подставляя выражения (III.43) — (III.45) в (III.42), получаем

$$k = \frac{kT}{h} \frac{F_t'}{F_1^{v_1} F_2^{v_2} \dots} e^{-\Delta \epsilon_0^\ddagger / kT} \quad (\text{III.46})$$

где отношение

$$\left(\frac{F_t'}{F_1^{v_1} F_2^{v_2} \dots} \right) e^{-\frac{\Delta \epsilon_0^\ddagger}{kT}} = K^\ddagger \quad (\text{III.47})$$

характеризует равновесие образования обычных частиц, хотя и подобных активированным комплексам, но уже без учета движения вдоль координаты реакции, с меньшим на единицу числом колебательных степеней свободы за счет одного замороженного колебания большой частоты.

Уравнение (III.46) является основой для теоретических расчетов абсолютных скоростей реакций. Однако в него необходимо внести некоторые уточнения, рассмотренные ниже.

4. УЧЕТ ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАТНЫХ ПЕРЕХОДОВ АКТИВИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Если бы частицы, считаемые активированными комплексами, все-таки по каким-либо причинам могли частично превращаться обратно в исходные вещества, то, очевидно, скорость реакции соответственно бы уменьшилась. Возможность такого возвращения, если бы она имелась, можно характеризовать множителем κ , называемым трансмиссионным коэффициентом, или коэффициентом прохождения. При полном прохождении активированных комплексов через барьер $\kappa = 1$, а при частичном скатывании обратно $\kappa < 1$. Причины такого возвращения могут быть различными. В принципе нельзя исключить квантовомеханическое отражение некоторой доли частиц, достигающих конфигурации активированного комплекса, даже если избыточная энергия превосходит необходимую. Такое отражение может быть обусловлено тем, что координата реакции на самом деле имеет некоторую кривизну, т. е. движение по ней будет сопровождаться изменением потенциальной энергии. Обычно влияние этого фактора весьма невелико, взаимодействие колебательной и поступательной энергий в переходном состоянии не превышает, как правило, 3% [111].

Другой квантовомеханической причиной снижения вероятности полного прохождения активированных комплексов является возможная неадиабатичность процесса (не смешивать с термодинамическим понятием!). В квантовой механике адиабатическим называется режим, соответствующий бесконечно медленному изменению параметров системы с сохранением неизменными квантовых чисел. Движение системы из начального состояния в конечное тогда описывается одной поверхностью потенциальной энергии, образованной пересечением поверхностей, характеризующих эти состояния. Соответственно, при рассмотрении движения в плоскости адиабатическое протекание соответствует описанию его одной потенциальной кривой, образованной пересечением кривых для начального и конечных состояний. Большинство химических процессов протекает в обычных условиях именно таким путем.

Однако вблизи точки пересечения кривых в области переходного состояния может возникнуть резонанс обычного и возбужденного состояний, причем последнее описывается другой кривой, образованной верхними участками пересекающихся кривых. Бла-

годаря резонансу форма кривых вблизи точки пересечения становится закругленной и образуются два экстремальных участка, отстоящих на некотором расстоянии a друг от друга, соответствующих кривым обычных и возбужденных состояний (рис. 4).

Возникновение резонанса таких состояний зависит от величины энергии ξ , требуемой для этого, что и обуславливает разделение кривых и разрыв между нижней и верхней их областями, причем верхний экстремум соответствует энергии $E_0 + \xi$, а нижний — энергии $E_0 - \xi$.

Переход системы из обычного состояния в возбужденное может приводить к неадиабатическому режиму реакции. Для некоторых реакций, особенно сопровождающихся изменениями электронного состояния системы (мультиплетности), такие неадиабатические переходы оказываются вероятными. Неадиабатическое протекание реакции может быть обусловлено запаздыванием перестройки электронных облаков по отношению к перестройке ядер. Вследствие этого в системе может сохраняться возбужденное состояние, способствующее переходу на другую поверхность потенциальной энергии.

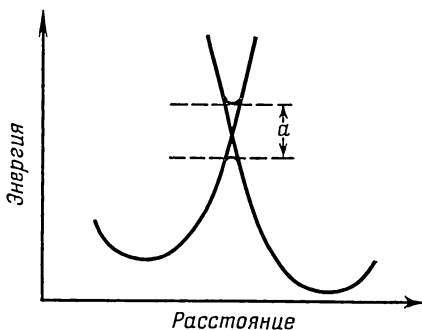


Рис. 4. Потенциальные кривые обычного и возбужденного состояний.

После перехода системы, достигшей конфигурации активированного комплекса, в такое возбужденное состояние она может находиться в нем некоторое время, а затем избавиться от избытка энергии, например вследствие столкновения с другими частицами, вновь перейдя в исходное состояние. Поэтому в общем случае

$$\kappa = 1 - p \quad (\text{III.48})$$

где p указывает на вероятность отражения активированных комплексов.

Такие неадиабатические переходы рассматривались Ландау [131], Зенером [132] и другими авторами, а в последнее время — Никитиным [133], распространившим представления Ландау на более общие случаи.

Величина p дается формулой Ландау—Зенера

$$p = e^{-4\pi a^2 / \hbar \bar{v} \Delta} \quad (\text{III.49})$$

где Δ — абсолютная величина разности наклонов кривых возбужденного и невозбужденного состояний в точке пересечения; a — величина, зависящая от энергии резонанса; \bar{v} — скорость прохождения барьера.

Согласно этому выражению, вероятность отражения, зависящая от легкости неадиабатических переходов с кривой обычных состояний на кривую возбужденных состояний, будет тем больше,

чем меньше расстояние между кривыми и, следовательно, чем меньше энергия резонанса, а также чем больше различие наклонов кривых (т. е. чем больше кривизна координаты реакции) и чем быстрее движутся активированные комплексы. Так как скорость их движения согласно равенству (III.38) пропорциональна \sqrt{T} , то при малости величины a и разложении ρ в ряд видно, что $\kappa \sim T^{-1/2}$. Следовательно, неадиабатические переходы более вероятны при достаточно высоких температурах.

Таким образом, в расчетах абсолютной скорости реакции необходимо учитывать принципиальную возможность неадиабатического протекания процесса. Сольбаккен [134] считает, что такое протекание — отнюдь не экзотический случай; в частности, для реакций с участием окиси азота, идущих с изменением электронных состояний, величины трансмиссионного коэффициента могут быть очень малы, порядка $10^{-5} - 10^{-9}$ и меньше.

Учитывая это, вместо равенства (III.46) будем в общем случае характеризовать константу скорости выражением

$$k = \kappa \frac{kT}{h} \frac{F'_t}{F_1^{v_1} F_2^{v_2} \dots} e^{-\Delta \epsilon_0^\ddagger / kT} \quad (\text{III.50})$$

Введение коэффициента κ не противоречит тому, что, как мы условились выше, активированными комплексами следует считать лишь частицы, проходящие через барьер, концентрация которых и равна κc_t .

При образовании активированных комплексов нельзя также полностью исключить возможность квантовомеханического просачивания сквозь барьер, однако обычно этот туннельный эффект не вносит заметного вклада в скорость реакции (см., например, [135]).

5. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ В МЕТОДЕ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

Метод переходного состояния вскрывает смысл энергии активации, связывая ее в уравнении (III.50) с теплотой образования активированного комплекса $\Delta \epsilon_0^\ddagger$ при абсолютном нуле [см. также равенство (II.88)].

Однако это выражение не эквивалентно вытекающему из закона Аррениуса и входящему в равенство (II.85), поскольку величина E относится к температуре эксперимента [см. равенство (II.89)], а не к абсолютному нулю. Энергия активации соответствует изменению внутренней энергии системы при образовании активированного комплекса, с поправкой на переход от абсолютного нуля к температуре эксперимента, причем [112]

$$E = \epsilon_0^\ddagger + RT \quad (\text{III.51})$$

(в пересчете на 1 моль). Поэтому при расчетах абсолютной ско-

рости реакции с учетом экспериментально найденной энергии активации мы имеем

$$e^{-E_0^\ddagger/RT} = e^{-E/RT} e \quad (\text{III.52})$$

Поправка на изменение температуры должна быть сделана и относительно функций распределения, входящих в уравнение (III.50). Для этого следует учесть наинизший уровень энергии при данной температуре T . Тогда поправочный множитель для каждой функции распределения F_T выразится так, что она будет связана с исходной F равенством [108, 136]

$$F_T = Fe^{-\frac{e_0 - \bar{e}}{kT}} \quad (\text{III.53})$$

откуда

$$F_T = Fe^{T \frac{d \ln F}{dT}} \quad (\text{III.54})$$

Это и приводит к общей поправке на переход к температуре T , вводимой в уравнение (III.50), которое теперь выразится

$$k = \kappa \frac{kT}{h} \frac{F'_t}{F_1^{\nu_1} F_2^{\nu_2} \dots} e^{1+T \frac{d}{dT} \ln \left(\frac{F'_t}{F_1^{\nu_1} F_2^{\nu_2} \dots} \right)} e^{-E/RT} \quad (\text{III.55})$$

Величины поправочных множителей обычно невелики, составляя несколько единиц или десятков при очень больших значениях остальных величин.

Сопоставление равенств (III.55) и (II.85) показывает, что метод переходного состояния расшифровывает величину предэкспоненциального множителя константы скорости элементарной реакции, выражая его через функции распределения активированных комплексов и исходных веществ, тем самым и открывая путь его теоретических расчетов:

$$k_0 = \kappa \frac{kT}{h} \frac{F'_t}{F_1^{\nu_1} F_2^{\nu_2} \dots} e^{1+T \frac{d}{dT} \ln \left(\frac{F'_t}{F_1^{\nu_1} F_2^{\nu_2} \dots} \right)} \quad (\text{III.56})$$

Приближенность уравнения Аррениуса позволяет не учитывать слабую зависимость предэкспоненциального множителя от температуры по сравнению с экспонентом. Температурная зависимость множителя k_0 в целом определяется зависимостью трансмиссионного коэффициента (для неадиабатического протекания реакции), пропорционального $T^{-1/2}$, пропорциональностью температуре за счет множителя kT и температурной зависимостью функций распределения по разным степеням свободы, если она взаимно не компенсируется.

Если учесть, что, как правило, измерения энергии активации производятся не в очень широком интервале температур, а влия-

ние экспонента оказывается весьма резким, то действительно, изменения предэкспоненциального множителя не вносят заметного вклада и не искажают определяемые значения энергии активации. Их следует однако учитывать при строгих расчетах.

Таким образом, путь теоретических расчетов величин k_0 сводится к нахождению значений функций распределения исходных веществ и активированных комплексов по разным реализуемым в данных условиях степеням свободы с учетом определенной величины трансмиссионного коэффициента, состава и структуры активированного комплекса. Величины, входящие в суммы по состояниям исходных веществ, являются табличными (для не очень сложных соединений) и находятся в справочниках. Вопрос о выражении функции распределения активированных комплексов представляет сложную задачу и решается в зависимости от их конфигурации с тем или иным приближением, что будет далее еще обсуждаться.

6. ТЕРМОДИНАМИКА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

Уравнения (III.47), (III.50) и (III.55) позволяют выразить константу скорости через величину K^\ddagger , формально описывающую равновесие образования частиц, подобных активированным комплексам:

$$k = \kappa \frac{kT}{h} eK^\ddagger \quad (\text{III.57})$$

(со сделанными выше оговорками).

Выражая константу равновесия через стандартное изменение энергии Гиббса при возникновении переходного состояния ΔG^\ddagger («гиббсову энергию активации»)*, имеем

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (\text{III.58})$$

Таким образом, из метода переходного состояния следует, что скорость элементарной реакции определяется не энергией активации, а *гиббсовой энергией активации*.

Чем меньше гиббсова энергия активации, тем больше константа K^\ddagger , т. е. тем больше образуется активированных комплексов в единицу времени, а, следовательно, и тем больше скорость реакции.

Известные соотношения между термодинамическими функциями позволяют выразить константу скорости через стандартные изменения энтропии ΔS^\ddagger и энтальпии ΔH^\ddagger при образовании активированных комплексов

$$k = \kappa \frac{kTe}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (\text{III.59})$$

* Термин «гиббсова энергия активации» вместо «свободная энергия активации» был ранее введен Темкиным [346].

Величины ΔS^\ddagger и ΔH^\ddagger обычно называют, соответственно, энтропией и энтальпией активации. Как видно, энтальпия активации (изменение теплосодержания системы при возникновении переходного состояния) равнозначна энергии активации, что еще раз показывает сущность последней.

Величина энтропии активации, показывающая, как изменяется энтропия системы в переходном состоянии, очевидно, определяет значение предэкспоненциального множителя

$$k_0 = \kappa \frac{kT_e}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (\text{III.60})$$

В зависимости от того, насколько упорядочено или неупорядочено переходное состояние по сравнению с исходным, величина ΔS^\ddagger может быть положительной или отрицательной. При уменьшении числа степеней свободы $\Delta S^\ddagger < 0$, а если возникает переходное состояние с растянутыми связями, в количестве большем, чем исходные, то не исключено, что $\Delta S^\ddagger > 0$. Как видно из равенства (III.60), чем больше энтропия активации, тем скорость реакции больше. Поэтому выгодна наименьшая упорядоченность переходного состояния, причем сохранение в нем того же числа степеней свободы, что и в исходном состоянии (т. е. когда $\Delta S^\ddagger = 0$), ведет к большей скорости реакции (при прочих равных условиях), чем их уменьшение (т. е. когда $\Delta S^\ddagger < 0$).

Расчеты энтропии активации могут оказать существенную пользу для суждения о конфигурации переходного состояния.

7. КОНФИГУРАЦИЯ ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

Нахождение функций распределения активированных комплексов, необходимое для расчетов абсолютных скоростей реакций, представляет сложную задачу. Трудность ее связана не только с отсутствием соответствующих справочных данных, но, главным образом, с учетом и выбором наиболее вероятной конфигурации переходного состояния.

Эти сложности вызывают необходимость соответствующих упрощений. Для гомогенных реакций путь таких упрощений очевиден, и при выборе конфигурации активированных комплексов часто исходят из близости их состава, структуры и конформации к характеристикам исходных веществ или продуктов реакции, либо некоторых промежуточных соединений. Для реакции на поверхностях трудности связаны с отсутствием надежных данных о степенях свободы, сохраняющихся в переходном состоянии (хотя с достаточной уверенностью можно ожидать исчезновения по крайней мере одной поступательной степени свободы). Хотя частоты колебаний в активированных комплексах неизвестны, здесь заманчивым обстоятельством оказывается то, что при обычных температурах каталитических реакций и достаточно больших значениях этих неизвестных частот они уже не влияют на сумму по состоя-

ниям колебательного движения, превращающуюся практически в единицу [см. равенство (III.29)]. Тогда, если остальные степени свободы в переходном состоянии исчезают (т. е. активированные комплексы локализованы у поверхности без их миграции и вращения), то $F'_v \approx 1$ и задача решается достаточно просто. В отсутствие возможности подобных упрощений приходится делать новые допущения о значениях соответствующих параметров активированных комплексов (состав и структура, приведенная масса, моменты инерции, числа симметрии, частоты колебаний). Другим источником неуверенности здесь может быть возможная в принципе неадиабатичность процесса.

Эти обстоятельства приводят к приближенности расчетов, усиливающейся теми приближениями, которые лежат в основе теории. Критерием допустимости таких приближений и возможности использования метода является соответствие рассчитываемых величин с опытными.

Некоторым общим указанием на выбор возможных конфигураций активированных комплексов, главным образом для простых случаев, является сформулированный Райсом и Теллером принцип наименьшего движения [137]. Этот принцип гласит, что в реагирующей системе образование конечных продуктов должно протекать с наименьшими из возможных перемещений атомов и электронов. Таким образом, в активированном комплексе число переместившихся атомов, разорванных и возникших связей должно быть наименьшим, как и изменения валентных углов. Аналогичный принцип сохранения валентного угла при образовании промежуточного мультиплетного комплекса был выдвинут Баландиным и Эйдуcom [138].

Некоторыми авторами делаются предположения о свойствах активированных комплексов, когда конфигурация их должна быть достаточно проста, особенно для гомогенных реакций. Моин [139] рассмотрел ряды реакций с участием свободных радикалов:



предполагая конфигурацию активированных комплексов в виде $R \dots X \dots R'$. Энергия активации выражена разностью энергий связей в исходном и переходном состояниях:

$$E = Q_{R-X} - Q_{R' \dots X \dots R'}^{\ddagger} \quad (\text{III.62})$$

Было сделано предположение об аддитивности энергий связей в активированном комплексе, т. е.

$$Q_{R' \dots X \dots R'}^{\ddagger} = Q_{R' \dots X}^{\ddagger} + Q_{R' \dots X}^{\ddagger} \quad (\text{III.63})$$

Оно совсем не очевидно, поскольку не учитывает возможности взаимного влияния связей Q_{R-X}^{\ddagger} и $Q_{R' \dots X}^{\ddagger}$, а также и другие возможные конфигурации активированных комплексов. Такое предположение позволяет на основе энергии активации одной реак-

ции предсказать величины E для других реакций или вычислить энергии связей в активированных комплексах в данном ряду.

Так, в реакции



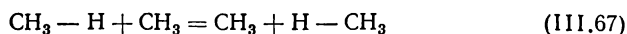
(т. е. $R = \text{H}$ и $R' = \text{CH}_3$) согласно сделанным предположениям

$$E = Q_{\text{H}-\text{H}} - Q_{\text{H}\cdots\text{H}\cdots\text{CH}_3}^\ddagger, \quad (\text{III.65})$$

откуда, учтя табличную величину $Q_{\text{H}-\text{H}}$ и опытное значение E , находится $Q_{\text{H}\cdots\text{H}\cdots\text{CH}_3}^\ddagger$. Из постулированного равенства (III.63) следует

$$Q_{\text{H}\cdots\text{H}\cdots\text{CH}_3}^\ddagger = Q_{\text{H}\cdots\text{H}}^\ddagger + Q_{\text{H}\cdots\text{CH}_3}^\ddagger, \quad (\text{III.66})$$

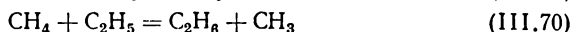
Далее из известной энергии активации реакции



находится величина $Q_{\text{CH}_3\cdots\text{H}\cdots\text{CH}_3}^\ddagger$, для которой, согласно принципу аддитивности

$$Q_{\text{CH}_3\cdots\text{H}\cdots\text{CH}_3}^\ddagger = 2Q_{\text{CH}_3\cdots\text{H}}^\ddagger \quad (\text{III.68})$$

Отсюда вычисляется $Q_{\text{H}\cdots\text{CH}_3}^\ddagger$, которая, в свою очередь, с помощью равенства (III.66) позволяет найти $Q_{\text{H}\cdots\text{H}}^\ddagger$. Имея известные уже величины $Q_{\text{H}\cdots\text{H}}^\ddagger$ и $Q_{\text{CH}_3\cdots\text{H}}^\ddagger$, можно затем предсказать энергию активации для других реакций, например



Рассчитав отсюда энергии активации в таком ряду, в некоторых случаях Моин получил удовлетворительное согласие с опытом, а далее без специального обоснования применил аналогичный подход для простых молекулярных реакций, введя другие произвольные положения, в том числе об эмпирических инкрементах энергий связей разного характера.

Как видно, здесь речь идет уже о возможности использования основных представлений теории абсолютных скоростей реакций и заданной конфигурации активированных комплексов для расчетов энтальпийной части скорости элементарного процесса.

В равной мере здесь возможен подход и к аддитивности энтропии активации. Это было отмечено ранее Тротманом-Дикенсом [140], а Березиным [141] проведены также расчеты энтропии активации и гиббсовой энергии активации для некоторых радикальных реакций.

Попытки аналогичных расчетов делались в гетерогенном катализе [142], но без всякого успеха. Здесь возникают сразу трудности, связанные с отсутствием всякой информации о конфигура-

ции активированных комплексов и вероятными изменениями ее при переходе от одной реакции к другой вследствие возможных коренных изменений механизма и тем, что нет оснований пренебрегать взаимодействием разных связей в переходном состоянии. Расчеты энергий связей и энергий активации, как известно, проводились ранее на основе мультиплетной теории катализа, в том числе Баландиным и автором [143, 144]. Однако такие расчеты относились не к элементарным реакциям, а к многостадийным процессам, причем аддитивность энергий связей принималась не в переходном состоянии, а в «мультиплетном комплексе». Последний по самому смыслу мультиплетной теории принципиально отличается от активированного комплекса — принимается, что он образуется в одной стадии и разлагается в другой, т. е. является промежуточным соединением. Поэтому разность энергий разрывающихся и возникающих связей при образовании постулированного мультиплетного комплекса характеризует не энергию активации элементарной стадии, а ее тепловой эффект.

Таким образом, энергетические расчеты мультиплетной теории не используют метод переходного состояния.

Рассмотрение вопроса о конфигурации активированных комплексов отчетливо показывает слабые места теории абсолютных скоростей реакций. Они проявляются в недостаточно строго обоснованной информации, необходимости определенных приближений при выборе величин параметров активированных комплексов, а также, как упоминалось, и других упрощениях. Тем не менее, высший критерий — согласие с экспериментом, как будет видно, позволяет считать эти упрощения менее существенными по сравнению со справедливостью основных положений, лежащих в основе теории, что и позволяет ее достаточно успешно использовать.

8. СТАТИСТИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ АКТИВИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСОВ

Некоторые указания для выбора из возможных конфигураций активированных комплексов дают представления об их статистических факторах [145—151]. Шлаг [146] ранее других отметил, что при расчетах статистических сумм вращательного движения активированных комплексов следует учитывать статистические веса их состояний.

Здесь рассматриваются разные состояния, возникающие вследствие того, что в состав активированных комплексов могут входить разные, хотя и неразличимые между собой атомы. Благодаря этому увеличивается число возможных вариантов образования активированных комплексов, а следовательно и их статистические веса (мультиплетность пути реакции).

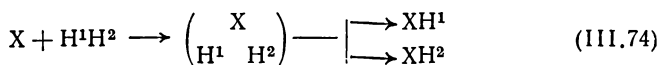
Так, для реакции



если мысленно пронумеровать атомы Н, то могут быть варианты



Образование серий продуктов, соответствующих этим уравнениям, должно зависеть от конфигурации активированных комплексов. Так, если конфигурация симметрична, то возможно равновероятное образование продуктов XH^1 и XH^2 , т. е.



Однако эта возможность означала бы существование не одной, а двух долин на топографической карте потенциальной поверхности, соответствующих состояниям продуктов реакции, а переходное состояние должно было отвечать пересечению уже трех долин (считая и исходное состояние), что было бы невозможно.

Если же активированный комплекс несимметричен, т. е. $(\text{X} \dots \text{H}^1 \dots \text{H}^2)$, то тогда возможны варианты либо $(\text{X} \dots \text{H}^1 \dots \text{H}^2)$, либо $(\text{X} \dots \text{H}^2 \dots \text{H}^1)$ с возникновением из каждого только одного состояния продуктов. Поэтому вводится понятие статистического фактора l активированного комплекса, показывающего, сколько разных его состояний в принципе возможно, если бы все атомы были различимы. Тогда числа симметрии здесь всегда равны единице, так как все положения реагирующих веществ и активированных комплексов будут считаться различными.

В первом из рассмотренных здесь случаев реакции (III.71) при симметричной конфигурации активированного комплекса имеем $\vec{l} = 1$ (из исходных веществ) и $\vec{l} = 1$ (из продуктов реакции). Второму случаю несимметричного активированного комплекса соответствует, очевидно, $\vec{l} = 2$ (т. е. два возможных варианта его образования), но $\vec{l} = 1$, так как из каждой серии возникнувших продуктов XH^1 или XH^2 может образоваться лишь один вид активированного комплекса.

Теперь, получив значения статистических факторов для обоих вариантов, можно выяснить, который из них более вероятен. Очевидно, справедливым будет тот вариант, какой правильно передает закономерности, из которых вытекают и соотношения скоростей процесса в прямом и обратном направлениях при равновесии. Для реакции (III.71) константа равновесия выразится:

$$K = (F_{\text{XH}} F_{\text{H}} / F_{\text{X}} F_{\text{H}_2}) e^{-\Delta \epsilon_0 / kT} \quad (\text{III.75})$$

При этом константы скорости прямой и обратной реакции \vec{k} и \overleftarrow{k} могут быть выражены в соответствии с методом переходного состояния:

$$\vec{k} = \kappa (kT/h) \vec{l} (F_t^* / F_{\text{X}}^* F_{\text{H}_2}^*) e^{-\Delta \epsilon_0^* / kT} \quad (\text{III.76})$$

$$\overleftarrow{k} = \kappa (kT/h) \overleftarrow{l} (F_t^* / F_{\text{XH}}^* F_{\text{H}}^*) e^{-\Delta \epsilon_0^* / kT} \quad (\text{III.77})$$

где индексы * означают, что числа симметрии σ_X , σ_{H_2} , σ_{XH} , σ'_i в соответствующих функциях распределения опущены.

Согласие этих равенств с уравнением (III.75), очевидно, возможно, если

$$(\vec{l}/\vec{l}') = \sigma_X \sigma_{H_2} / \sigma_{XH} \sigma_H \quad (III.78)$$

В данном случае $\sigma_X \sigma_{H_2} = 2$ и $\sigma_{XH} \sigma_H = 1$. Следовательно, отношение статистических факторов в выражении (III.78) должно быть равно двум, а не единице, т. е. справедлива именно несимметричная конфигурация активированного комплекса.

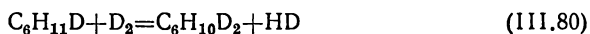
Анализ показывает, что и в других случаях несимметричные конфигурации активированных комплексов более вероятны, чем симметричные [148—152], выгодна наименьшая мультиплетность путей реакции. Необходимость учета статистических факторов особенно заметна для реакций с участием изотопов, где могут возникать множества продуктов с разной степенью симметрии.

Это можно проиллюстрировать рассмотрением изотопного обмена водорода с дейтерием в циклогексане на металлических катализаторах, с последовательным замещением типа



Если в элементарной стадии происходит образование активированного комплекса типа $[Z(C_6H_{11}...D)]^\ddagger$ (где Z — место поверхности), то мысленно перенумеровав все атомы C, H и D, видим, что число возможных путей его возникновения равно 24 (любой из двух атомов D может взаимодействовать с каждым из шести C при отщеплении того или другого атома H).

На следующем этапе обмена



система будет характеризоваться уже другим статистическим фактором активированного комплекса. Так как возможны два варианта α , α -замещения, 8 вариантов α , β -замещения, 8 вариантов α , γ -замещения и 4 варианта α , δ -замещения, то здесь $\vec{l} = 22$. Дальнейшие этапы приведут также к другим значениям \vec{l} , хотя величины σ могут не изменяться или будут совсем другими.

В общем случае для элементарной реакции



имеем условие

$$\vec{l}^\ddagger / \vec{l}'^\ddagger = (\sigma_A \sigma_B) / (\sigma_C \sigma_D) \quad (III.82)$$

дающее указание на выбор конфигурации активированного комплекса.

Использование величин статистических факторов в соответствующих расчетах оказывается более строгим, чем чисел симметрии, хотя недостоверность, вносимая ими, на фоне общих при-

ближений и неточностей может не играть заметной роли. Как видно на примере изотопных реакций, в некоторых случаях различия могут быть существенными и должны обязательно учитываться.

9. МЕТОД ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ РЕАКЦИЯХ

Общие принципы метода переходного состояния сохраняются при распространении его на процессы с участием твердых поверхностей, хотя и возникают осложнения, связанные с конфигурацией активированных комплексов и выделением элементарных реакций. Поверхность твердого тела — катализатора или адсорбента (топохимические реакции мы здесь опускаем) — должна рассматриваться как место локализации активированных комплексов, в состав которых в качестве равноправных компонентов и входят участки этой поверхности.

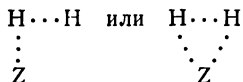
Метод переходного состояния был впервые применен к поверхностным реакциям Темкиным [108, 136]. Им было получено общее уравнение скорости процесса из рассмотрения химических потенциалов активированных комплексов и возможных их расположений на поверхности при разных конфигурациях. Эти расположения характеризуются числом g , зависящим как от конфигурации комплекса, так и от структуры поверхности, т. е. характера и параметров кристаллической решетки и выходящих граней. Различные конфигурации активированных комплексов могут реализовываться уже в самых простых случаях. Так, для реакции парарто-конверсии водорода в стадии адсорбции



естественна конфигурация активированного комплекса



хотя в равной мере нельзя исключить возможность других конфигураций, например



При одной и той же конфигурации активированный комплекс может находиться в разных положениях на поверхности, реализуемых при мысленном фиксировании одного из его концов. Так, при линейной конфигурации активированного комплекса с занятием двух мест поверхности для разных граней кристаллической решетки никеля, иллюстрируемых рис. 5, возможно число расположений, соответствующих $g = 2; 4$ и 6 . Такие расположения отвечают линейной, квадратной или треугольной сеткам, характерным, например, для граней, образованных, соответ-

ственно, решетками ромбической, кубической или гексагональной структур.

С учетом этих факторов для элементарной реакции в идеальном поверхностном слое [17], описываемой в общем случае уравнением (II.67), скорость ее выражается общим уравнением [108]:

$$r = \kappa \frac{kT}{h} \frac{gL F_t'}{F_{A_1}^{\nu_1} F_{A_2}^{\nu_2} \dots F_{B_1}^{\nu_1} F_{B_2}^{\nu_2} \dots} \theta_{A_1}^{\nu_1} \theta_{A_2}^{\nu_2} \dots \theta_0^{s-\sum \nu_j} c_{B_1}^{\nu_1} c_{B_2}^{\nu_2} \dots e^{-\Delta \varepsilon_0^\ddagger / kT} \quad (\text{III.84})$$

или

$$r = \kappa \frac{kT}{h} \frac{gL F_t'}{F_{A_1}^{\nu_1} F_{A_2}^{\nu_2} \dots F_{B_1}^{\nu_1} F_{B_2}^{\nu_2} \dots (kT)^{\nu_1 + \nu_2 + \dots} \times} \times \theta_{A_1}^{\nu_1} \theta_{A_2}^{\nu_2} \dots \theta_0^{s-\sum \nu_j} P_{B_1}^{\nu_1} P_{B_2}^{\nu_2} \dots e^{-\Delta \varepsilon_0^\ddagger / kT} \quad (\text{III.85})$$

В этом выражении L — число мест поверхности, участвующих в образовании активированных комплексов; $\theta_{A_1}, \theta_{A_2}, \dots$ — доли поверхности, занятые, соответственно, веществами A_1, A_2, \dots ; θ_0 — доля поверхности, остающейся свободной;

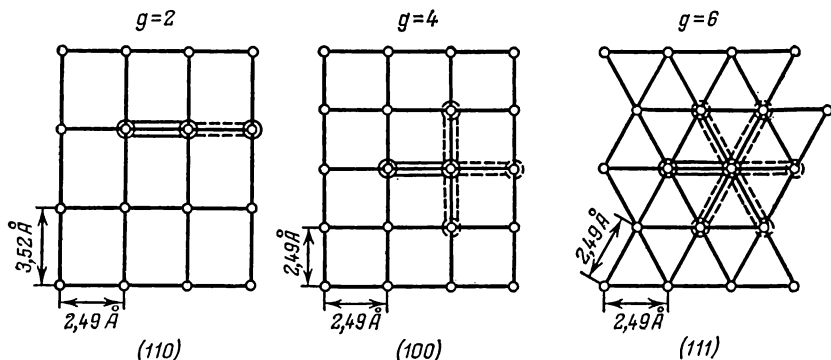


Рис. 5. Варианты наложений активированного комплекса на поверхности кристаллической решетки никеля, грани (110), (100) и (111).

c_{B_1}, c_{B_2}, \dots — концентрации (или активности) компонентов B_1, B_2, \dots в газовой фазе; P_{B_1}, P_{B_2} — их парциальные давления; s — число мест, занимаемое активированными комплексами, равное сумме стехиометрических коэффициентов исходных веществ A_1, A_2, \dots (если число частиц на поверхности уменьшается в ходе реакции или остается неизменным), либо равное сумме стехиометрических коэффициентов продуктов A'_1, A'_2, \dots (в случае, когда число частиц на поверхности в ходе реакции увеличивается); другими словами, принимается

$$s - \sum \nu_j = \Delta \nu \quad (\text{III.86})$$

где $\Delta \nu$ — изменение числа частиц на поверхности в ходе реакции, если $\Delta \nu \geq 0$; остальные обозначения даны в предыдущей главе [см. уравнение (II.69)]. При строгом рассмотрении концентрации и парциальные давления должны быть заменены на соответствующие активности и летучести компонентов.

Как видно, это выражение совпадает с уравнением (II.69) закона действующих поверхностей, вскрывая смысл константы ско-

рости элементарной реакции на поверхности. Если учесть переход от температуры $T = 0$ к температуре опыта, то аналогично тому, как было показано в предыдущих параграфах, здесь получается

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^{gL} \frac{F'_t e^{\int_0^T \frac{d}{dT} \ln \frac{F'_t}{F_{A_1}^{\gamma_1} F_{A_2}^{\gamma_2} \dots F_{B_1}^{\gamma_1} F_{B_2}^{\gamma_2} \dots} dT}}{F_{A_1}^{\gamma_1} F_{A_2}^{\gamma_2} \dots F_{B_1}^{\gamma_1} F_{B_2}^{\gamma_2} \dots} e^{-E/RT} \quad (\text{III.87})$$

или

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^{gLK^\ddagger} \quad (\text{III.88})$$

$$k_0 = \kappa \frac{kT}{h} e^{gL e \Delta S^\ddagger / R} \quad (\text{III.89})$$

Эти выражения могут также еще содержать постоянные, вводимые для перехода от концентраций (активностей) к парциальным давлениям, а также для перехода от поверхностных концентраций к объемным. Такое рассмотрение является фактически выводом закона действующих поверхностей методом переходного состояния [108].

Из уравнения (III.87) вытекает ряд указанных ниже выводов, касающихся особенностей протекания реакций на поверхностях.

1. Скорость процесса пропорциональна количеству мест поверхности, на которых протекает реакция, т. е. величине данной поверхности и соответственно — количеству катализатора.

2. Скорость реакции зависит от структуры поверхности и конфигурации активированного комплекса, определяющих величину и значение энтропии активации. При $\Delta S^\ddagger \approx 0$ (конфигурация исходных частиц близка к конфигурации активированных комплексов) скорость реакции определяется только числом возможных размещений активированных комплексов и энергией их образования:

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^{gL} e^{-E/RT} \quad (\text{III.90})$$

3. Как и в гомогенных реакциях, скорость процесса существенно зависит от того, какие степени свободы сохраняются в переходном состоянии. Наиболее простым случаем является локализация активированных комплексов на поверхности с сохранением лишь колебательных степеней свободы (кроме координаты реакции). Тогда в общем выражении F'_t остается лишь число симметрии (или статистический фактор) активированных комплексов и колебательная функция $\prod_{i=1}^7 (1 - e^{-h\nu_i^\ddagger/kT})^{-1}$

При достаточно больших частотах величина F'_t окажется близкой к единице. Если же такое предположение рискованно, то необходимо принять достаточно разумные гипотезы о величинах ν_i^\ddagger (например близость их к частотам исходных частиц), что внесет

более или менее существенную неопределенность в расчеты. Другим простым случаем может оказаться близость конфигураций активированных комплексов и адсорбированных частиц. Тогда различия будут обусловлены лишь уменьшением на одну колебательных степеней свободы (что несущественно, если v_i^\ddagger достаточно велики) и возможной растянутостью связей, что несколько изменит значения моментов инерции. При незначительных изменениях будет $F_t' \approx F_{исх}$ и получится $\Delta S^\ddagger \approx 0$, тогда в соответствии с уравнением (III.90)

$$k_0 = \kappa \frac{kT}{h} e g L \quad (III.91)$$

В общем случае ввиду возможных вариантов химического состава активированных комплексов, разной локализации их на поверхности с сохранением тех или иных степеней свободы (например, полной локализации или поверхностной миграции) величины энтропии активации могут быть весьма различны. Такое многообразие конфигураций и свойств активированных комплексов, вызывая разнообразие величин описывающих их функций распределения, соответствует резким различиям скоростей разных поверхностных реакций и их механизмов. Отметим, что аналогичные затруднения при описании состояния обычных адсорбированных частиц с помощью функций распределения также имеют место.

Общее выражение скорости реакций на поверхности (III.84) приводит к частным случаям, охватывающим различные стадии процессов.

а. Скорость поверхностного акта реакции, т. е. превращений исходных веществ в адсорбированном состоянии:

$$r = \kappa \frac{kT}{h} g L \left(F_t' / F_{A_1}^{v_1} F_{A_2}^{v_2} \dots \right) e^{1+T \frac{d}{dT} \ln \left(F_t' / F_{A_1}^{v_1} F_{A_2}^{v_2} \dots \right)} \theta_{A_1}^{v_1} \theta_{A_2}^{v_2} \dots \theta_0^{\Delta v} e^{-E/RT} \quad (III.92)$$

б. Скорость адсорбции исходного вещества В, занимающего одно место на поверхности:

$$r = \kappa \frac{kT}{h} g L \left(F_t' / F_B \right) e^{1+T \frac{d}{dT} \ln \frac{F_t'}{F_B}} c_B \theta_0 e^{-E/RT} \quad (III.93)$$

а при адсорбции с диссоциацией на две частицы (т. е. с занятием двух мест):

$$r = \kappa \frac{kT}{h} g L \left(F_t' / F_B \right) e^{1+T \frac{d}{dT} \ln \frac{F_t'}{F_B}} e^{-E/RT} \theta_0^2 c_B \quad (III.94)$$

Здесь выражение константы скорости адсорбции в обоих случаях не изменяется:

$$k_a = \kappa \frac{kT}{h} g L \frac{F_t'}{F_B} e^{1+T \frac{d}{dT} \ln \frac{F_t'}{F_B}} e^{-E/RT} \quad (III.95)$$

в. Скорость десорбции с поверхности катализатора частицы А, адсорбированной без диссоциации:

$$r = \kappa \frac{kT}{h} gL \frac{F'_t}{F_A} e^{1+T \frac{d}{dT} \ln \frac{F'_t}{F_A}} \theta_A e^{-E/RT} \quad (\text{III.96})$$

а при адсорбции с диссоциацией на две частицы А:

$$r = \kappa \frac{kT}{h} gL \frac{F'_t}{F_A^2} e^{1+T \frac{d}{dT} \ln \frac{F'_t}{F_A^2}} e^{-E/RT} \theta_A^2 \quad (\text{III.97})$$

Как видно, величина константы скорости десорбции уже зависит от характера десорбции. При этом выражение существенно упрощается, когда конфигурации активированных комплексов и адсорбированных исходных частиц близки или при их локализации с сохранением лишь колебательного движения и больших частот колебаний, т. е. если $F_A \approx F'_t$ или $F_A \approx F'_t \approx 1$, тогда константа скорости десорбции выразится уравнением (III.90).

Таким образом, метод переходного состояния вскрывает также смысл констант скорости адсорбции и десорбции для процессов, описываемых законом действующих поверхностей.

г. Частным случаем равенства (III.92) может быть выражение числа ударов μ^* упругих молекул в единицу времени о поверхность (формула Кнудсена) [108]. При $\kappa = 1$; $\Delta \epsilon_0^\ddagger = 0$; $\Delta v = 0$; $gL = 0$ и локализации активированных комплексов у поверхности с сохранением двух поступательных степеней свободы и отсутствии у исходных частиц других степеней свободы (поскольку они рассматриваются как упругие шары) получается

$$\mu^* = \frac{kT}{h} [(2\pi mkT) h^3 / (2\pi mkT)^{3/2} h^2] c_B = \frac{P_B}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (\text{III.98})$$

В литературе обсуждался вопрос о соответствии величины скорости активированной адсорбции формуле Кнудсена. Так, в работе [153] было найдено, что на платине скорость адсорбции двуокиси углерода, протекающей в области высоких температур без энергии активации, составляет лишь небольшую долю той, которая бы соответствовала числу ударов о поверхность. Отсюда был сделан вывод о том, что лишь 0,0001 поверхности платины каталитически активна. Как показал Темкин [108], в таком выводе нет необходимости, поскольку, согласно методу переходного состояния, значение предэкспоненциального множителя константы скорости адсорбции зависит от числа степеней свободы, сохраняемых в активированном комплексе. Поэтому при сохранении в переходном состоянии лишь колебательного движения константа скорости даже при $E = 0$ может быть значительно меньше, чем соответствующая равенству (III.98).

Таким образом, метод переходного состояния позволяет получить выражения скоростей разных элементарных стадий поверхностных реакций. После работы [108] рассмотрение этих вопросов (хотя и менее строгое) было проведено Глестоном, Лейдлером и Эйрингом [154] и затем оно было распространено также и на электродные процессы.

Метод переходного состояния позволяет также оценить влияние высоких давлений P на скорость поверхностных реакций [17, 155, 156] с учетом сжимаемости активированных комплексов. Для этого рассматриваются изменения химических потенциалов активированных комплексов $\partial\mu_i/\partial P$ и адсорбированного слоя $\partial\mu_a/\partial P$, характеризуемые, соответственно, их парциальными мольными объемами \bar{V}_t и \bar{V}_a . Тогда получается то же выражение (III.85), в котором парциальные давления P_{B_1} , P_{B_2} , ... заменяются на летучести соответствующих компонентов, а в константу скорости, определяемую равенством, в которое, кроме ее величины при обычном давлении, входит множитель $e^{-\frac{(\bar{V}_t - \bar{V}_a)P}{RT}}$, т. е.

$$k_{\pi} = k e^{-\frac{\bar{V}_t - \bar{V}_a}{RT} P} \quad (\text{III.99})$$

где k_{π} — константа скорости при высоких давлениях.

Аналогично для адсорбции и десорбции константы скорости их при высоких давлениях выражаются равенствами [155]:

$$(k_a)_{\pi} = k_a e^{-\bar{V}_t P/RT} \quad (\text{III.100})$$

$$(k_d)_{\pi} = k_d e^{-(\bar{V}_t - \bar{V}_a)P/RT} \quad (\text{III.101})$$

10. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Метод переходного состояния позволяет с помощью уравнений, приведенных выше, рассчитывать разные величины, входящие в выражение скорости реакции на поверхности. Такие расчеты могут сводиться к следующему.

1. Расчеты скоростей элементарных стадий путем вычислений значений предэкспоненциальных множителей при разных предположениях о механизме процесса, соотношении скоростей стадий и конфигурации активированных комплексов с учетом заданных κ и L , а также найденной экспериментально E . Совпадение с опытом может служить доводом в пользу справедливости предположений и к исключению других несогласующихся вариантов. Хотя здесь альтернативные суждения далеко не всегда возможны из-за исходных приближений, однако эти расчеты могут оказаться полезными, даже если в результате их будут отброшены

хотя бы некоторые варианты, приводящие к резким расхождениям с экспериментальными данными.

2. Расчеты энтропии активации для выяснения конфигурации активированного комплекса и соответствия ее предполагаемому механизму, т. е. выбор структуры активированного комплекса и характеристики его свойств при найденной экспериментально E и принятых значениях κ и L .

3. Расчеты числа мест поверхности L , на которых протекает реакция при измеренной на опыте E и предполагаемой известной ΔS^\ddagger (например, равной нулю), а также принятом значении κ .

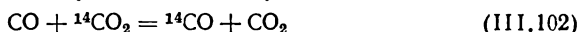
4. Проверка значений трансмиссионного коэффициента при заданной ΔS^\ddagger , вытекающей из принятого или доказанного механизма и опытной величины E , а также установленного L .

5. Оценка энергии активации при заданных или предполагаемых других величинах и сопоставление со значением, найденным из опыта.

6. Оценка k_0 при расчетах констант сложных реакций на ЭВМ.

7. Анализ влияния высоких давлений на скорость процесса.

Рассмотрим некоторые примеры реализации таких возможностей. Ша и Парравано изучали кинетику изотопного обмена



на нанесенных золоте и платине [157], а также на двуокиси титана с разными промоторами [158]. Для расчетов анализировались следующие наиболее вероятные возможности.

а. Скорость реакции определяется скоростью адсорбции двуокиси углерода с образованием неподвижного адсорбированного слоя. Тогда в соответствии с уравнением (III.93)

$$r = \kappa \frac{kT}{h} gL \frac{F'_t}{F_{\text{CO}_2}} e^{1+T} \frac{d}{dT} \ln \frac{F'_t}{F_{\text{CO}_2}} c_{\text{CO}_2} \theta_0 e^{-E/RT} \quad (\text{III.103})$$

При этом

$$F'_t = \prod_i^{i=3} (1 - e^{-\epsilon_i v_i^\ddagger / kT})^{-1} / \sigma^\ddagger \quad (\text{III.104})$$

а при $h\nu_{\text{CO}_2}/kT \gg 1$ и $h\nu^\ddagger/kT \gg 1$

$$k_0 = \kappa (\sigma/\sigma^\ddagger) h^4 gL / 8\pi^2 l (2\pi mkT)^{3/2} \quad (\text{III.105})$$

причем можно было бы предположить $\sigma = \sigma^\ddagger$ и $\kappa = 1$.

б. Скорость реакции определяется также скоростью адсорбции двуокиси углерода, но с образованием подвижного адсорбированного слоя (т. е. поверхностной миграцией). Здесь

$$F'_t = \frac{2\pi m^\ddagger kT}{h^2} \cdot \frac{8\pi^2 I^\ddagger kT}{\sigma^\ddagger h^2} \prod_3 (1 - e^{-h\nu^\ddagger/kT})^{-1} \quad (\text{III.106})$$

и если $m = m^\ddagger$, $I = I^\ddagger$, $\sigma = \sigma^\ddagger$, $\frac{h\nu^\ddagger}{kT} \gg 1$, то

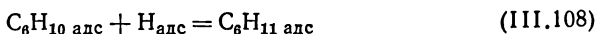
$$k_0 = \kappa kT gLe / (2\pi mkT)^{1/2} \quad (\text{III.107})$$

в. Скорость реакции определяется скоростью десорбции окиси углерода. Из этого предположения, если считать конфигурацию активированных комплексов и адсорбированной СО подобными, с идентичными параметрами, вытекает уравнение (III.91). Сопоставление доказывает, что для реакции на золоте, платине и чистой двуокиси титана близкие совпадения наблюдаемых величин с вычисленными при 350 °С получаются в предположении в медленном образовании подвижного адсорбированного слоя CO_2 , а на промотированной фосфором TiO_2 — в предположении об образовании неподвижного слоя. Предположение о медленной десорбции СО дает расхождение с опытом на 6—12 порядков, что позволяет его уверенно отбросить.

При введении в двуокись титана других промоторов также получаются величины k_0 , соответствующие в одних случаях образованию подвижного, а в других случаях — неподвижного адсорбированного слоя. Таким образом, на основании этих расчетов были сделаны выводы о вероятной медленной стадии и конфигурации активированных комплексов при разном химическом составе катализаторов.

В работе Зоммерфельда и Парравано [159] для выяснения характера адсорбции кислорода на двуокиси рутения проводились расчеты скорости ее при разных предположениях о свойствах образующегося поверхностного слоя. Наилучшее совпадение с опытом дали расчеты, предусматривающие диссоциативный характер адсорбции с образованием подвижного слоя. Так, при степени покрытия поверхности, равной 0,03, и 300 °С опытное значение $k_0 = 2,1 \cdot 10^{24}$ молекул $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, а вычисленное — $2,4 \times 10^{24}$; при 350 °С — соответственно $1,5 \cdot 10^{24}$ и $2,6 \cdot 10^{24}$ и при 385 °С — соответственно $1,6 \cdot 10^{24}$ и $2,7 \cdot 10^{24}$ молекул $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Такое согласие позволяет считать правильным выбор конфигурации активированных комплексов, что здесь равнозначно характеристике самого процесса адсорбции.

Эркеленс и Эйкема [160] изучали реакцию гидрирования циклогексена на никеле в области низких температур ($-45 \div -20$ °С) и приняли в качестве медленной стадии поверхностное взаимодействие



при преимущественном покрытии поверхности катализатора циклогексеном. При -31 °С скорость этой стадии, рассчитанная методом переходного состояния, составляла 10^{16} , а опытная величина — 10^{14} молекул $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (в предположении об идеальном характере адсорбции). Такое расхождение авторы не считают существенным и рассматривают результаты как подтверждение своего предположения. С этим вряд ли можно согласиться, тем более, что исходные предпосылки не были оправданы. Действительно, в нашей работе [161] совместным исследованием кинетики той же реакции изотопного обмена в циклогексене и измерением кинетических изотопных эффектов было показано, хотя и при более высоких

температурах, что стадия (III.108) не может быть медленной, ею является адсорбция циклогексена. Последняя не могла бы стать равновесной при снижении температуры, как того требует предположение, сделанное при расчетах [160].

Темкиным и автором [162] были проведены расчеты абсолютной скорости синтеза аммиака на железе в предположении, что медленной стадией является адсорбция азота. Было принято $L = 10^{15} \text{ см}^{-2}$, но с учетом степени неоднородности поверхности катализатора f (т. е. разности максимальной и минимальной величин теплот адсорбции азота в единицах RT), входящей в кинетическое уравнение процесса, и получено согласие с опытом по порядку величин.

В нашей работе [163] рассчитывалась скорость изомеризации циклогексана в метилциклопентан на цеолите CaY с 0,5% Pt при 268—320 °C и повышенных давлениях в сопоставлении с данными [164]. Расчеты в предположении о протекании реакции через медленное поверхностное превращение быстро образующегося циклогексена в метилциклопентен дали согласие с опытом по порядку величин.

Крыловым с сотр. [165, 166] была составлена полезная сводка величин абсолютной скорости различных стадий простейших гетерогенных реакций с указанием возможных интервалов изменений этих величин. Сводка может быть использована при анализе возможных механизмов реакций. Расчеты величин k_0 для разных реакций на металлах были недавно проведены также в работе [167].

В ряде работ для суждения о медленных стадиях и механизме процессов были использованы расчеты энтропии активации. Метод таких расчетов был развит Голодцом и Ройтером (см. например [168, 169]). Значение энтропии активации может быть вычислено из равенств (III.88) и (III.89):

$$\Delta S^\ddagger = -R \ln \frac{\kappa k T g L e}{h k} + \frac{E}{T} \quad (\text{III.109})$$

однако трудность заключается в том, что величина k относится к элементарной стадии, а должна быть найдена из эксперимента. Из него, как правило, получается сложное выражение, от которого и необходимо каким-либо путем перейти к значению k . Для этого требуются дополнительные предположения, либо детальный анализ.

Голодец и Ройтер допускают существование «эффективного» псевдоравновесия активированного комплекса. Константа такого равновесия $K_{\text{эфф}}^\ddagger$ связана с константой скорости, находимой из эксперимента, так же, как и константа равновесия K^\ddagger связана с константой скорости элементарной стадии. Это эффективное равновесие авторы выражают следующим образом:

$$n_1 A_1 + r_2 A_2 + \dots + m_1 A_{1\text{адс}} + m_2 A_{2\text{адс}} + \dots + \\ + n'_1 A'_1 + r'_2 A'_2 + \dots + [s - (m_1 + m_2 + \dots)] Z = [\quad]^\ddagger \quad (\text{III.110})$$

где $n_1, n_2, \dots, n'_1, n'_2, \dots$ — соответствуют показателям степеней в кинетическом уравнении (II.83) (n'_1, n'_2 — отрицательны или равны нулю, для нестепенных форм кинетических уравнений предполагается возможной их аппроксимация), m_1, m_2, \dots — стехиометрические коэффициенты превращений исходных веществ $A_{1\text{ адс}}, A_{2\text{ адс}}, \dots$ в адсорбированном состоянии; Z — свободные места поверхности катализатора; $[\]^\#$ — активированный комплекс определенного, выбранного состава, занимающий s мест на поверхности.

Этому эффективному равновесию соответствует «эффективная энтропия активации»

$$\Delta S_{\text{эфф}}^\# = S_0^\# - n_1 S_{A_1}^\circ - n_2 S_{A_2}^\circ - \dots - m_1 S_{A_{1\text{ адс}}}^\circ - m_2 S_{A_{2\text{ адс}}}^\circ - \dots + n'_1 S_{A'_1}^\circ + n'_2 S_{A'_2}^\circ + \dots \quad (\text{III.111})$$

(энтропия незанятых мест Z считается равной нулю). Если сравнить это выражение с энтропией активации

$$\Delta S^\# = S_0^\# - m_1 S_{A_{1\text{ адс}}}^\circ - m_2 S_{A_{2\text{ адс}}}^\circ - \dots \quad (\text{III.112})$$

(для элементарной стадии взаимодействия в поверхностном слое или других стадий), то из них может быть оценена энтропия активированных комплексов $S_0^\#$ в стандартном состоянии с помощью рассчитанной величины $\Delta S^\#$.

Введение понятий эффективного равновесия и эффективной энтропии активации фактически является эмпирическим и может быть оправдано, если будет приводить к разумным выводам и результатам. Так, для реакции разложения аммиака



на железе, при справедливости кинетического уравнения [170]

$$r = k P_{\text{NH}_3} P_{\text{H}_2}^{-1,5} \quad (\text{III.114})$$

отвечающего медленной стадии

$$N_{2\text{ адс}} = N_{2\text{ газ}} \quad (\text{III.115})$$

Голодец и Ройтер [168], выразили эффективную энтропию активации равенством

$$\Delta S_{\text{эфф}}^\# = S^\# - S_{\text{NH}_3}^\circ - 0,5 S_{\text{N}_2\text{ адс}}^\circ + 1,5 S_{\text{H}_2}^\circ \quad (\text{III.116})$$

(активированный комплекс занимает одно место поверхности). Определив $\Delta S_{\text{эфф}}^\#$ из экспериментальных данных подстановкой в уравнение (III.109) опытного значения константы скорости, полагая $S_{\text{N}_2\text{ адс}}^\circ = S_{\text{N}_2}^\circ$, они нашли $S_0^\#$. Найденное значение оказалось в разумных пределах, несколько превышая $S_{\text{N}_2\text{ адс}}^\circ$, определенную независимо [171], что указывает на разрыхленность связей в активированном комплексе.

Для реакции гидрирования этилена на палладии вычисленная таким путем энтропия активированного комплекса [169] оказалась близка к энтропии адсорбированного этана, но не водорода. Это позволило авторам считать, что здесь реализуется механизм Твигга [172], соответствующий медленному превращению полу-

гидрированной формы в этан, а не механизм Дженкинса—Ридла [173], предполагающий медленную адсорбцию водорода на неблокированных участках поверхности.

В работе [174] анализировалась энтропия активации в реакции окисления водорода на различных окислах, скорость которой описывается уравнением

$$r = kP_{\text{H}_2}^{n_1} P_{\text{O}_2}^{n_2} \quad (\text{III.117})$$

(показатели степени изменяются даже на одном и том же катализаторе при разных составах смеси). Эффективную энтропию активации авторы выражают равенством:

$$\Delta S_{\text{эфф}}^{\ddagger} = \Delta S^{\ddagger} + n_1 \Delta S_{\text{H}_2}^{\circ} + n_2 \Delta S_{\text{O}_2}^{\circ} \quad (\text{III.118})$$

(ΔS^{\ddagger} вычислена в предположении о медленном поверхностном взаимодействии; $\Delta S_{\text{H}_2}^{\circ}$ и $\Delta S_{\text{O}_2}^{\circ}$ — изменения энтропии при адсорбции обоих компонентов). Изменениям n_1 и n_2 , если механизм реакции и состав активированного комплекса сохраняются неизменными, должны соответствовать разные значения $\Delta S_{\text{эфф}}^{\ddagger}$, но не ΔS^{\ddagger} . Действительно, оказалось, что на некоторых окислах заметные изменения n_1 и n_2 мало влияют на вычисленные значения ΔS^{\ddagger} . Это и рассматривается как подтверждение в таких случаях предполагаемого механизма.

Анализ энтропии активации окисления водорода на металлах [169] позволил авторам сделать вывод о малой поверхностной подвижности активированных комплексов в медленной стадии, а также о сходстве механизма процесса на платине, палладии и никеле. Таким образом, оценка энтропии активированных комплексов описываемым путем, несмотря на эмпирический характер, может быть полезной для суждений о возможных механизмах процессов.

Рассмотрим вопрос об оценке числа участков поверхности, принимающих участие в катализе. Для этой цели в работах Маатмена [175, 176] были использованы экспериментальные данные для различных реакций, из которых рассчитывались величины L (значения g не учитывались) по уравнению (III.89) или в предположении о протекании рассматриваемых реакций по уравнению нулевого порядка — по (III.91). Так, принимая для крекинга кумола на алюмосиликатах нулевой порядок реакции, считая $\Delta S^{\ddagger} \approx 0$ и $\kappa = 1$, Маатмен [175] получил долю активных мест поверхности всего $10^{-4} - 10^{-6}\%$. Аналогичный расчет для крекинга кумола на декатионированном цеолите дал еще меньшую величину [176]. Для дегидрирования циклогексена на трехокиси ванадия, а также для изомеризации на алюмосиликатном катализаторе таким же образом было получено значение $L = 3 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$, т. е. доля активных участков здесь также составила $10^{-4}\%$.

По такому расчету при дегидратации этанола на алюмосиликатном катализаторе доля активных мест составляет 0,1%. Для разложения муравьиной кислоты на окислах и некоторых метал-

лах I группы были получены значения L в пределах 10^{-9} — 10^{-15} см⁻². Учитывая данные результаты, Маатмен [177] рассчитал скорости многочисленных реакций при разных их механизмах.

Как видно, эти расчеты в некоторых случаях приводят к весьма малой доле активных участков на каталитических поверхностях. Это, однако, может служить лишь указанием на такую возможность, но не доказательством, поскольку ни в одном из случаев нельзя считать достоверным принятие $\Delta S^\ddagger \approx 0$ и $\kappa = 1$, как и того, что величины $r_{\text{эксп}}$ и $E_{\text{эксп}}$ характеризуют элементарные стадии. Здесь следует, в частности, иметь в виду, что уже небольшие ошибки в значениях ΔS^\ddagger существенно изменяют L , например, ошибка в 5 э. е. — на целый порядок.

В то же время, для реакций на металлических катализаторах в аналогичных расчетах получаются более высокие значения L [166, 175]. Крыловым с сотр. [178] было экспериментально найдено число активных центров поверхности окиси магния в реакции переноса водорода от акролеина к этанолу. Оно оказалось равным 10^{14} см⁻², превышая на два порядка значение, рассчитанное методом переходного состояния.

Поэтому расчеты числа активных центров не приводят, по видимому, к надежным оценкам ввиду чувствительности их к принимаемым конфигурациям переходного состояния и к точности кинетических данных. Следует также иметь в виду, что указанные расчеты не учитывали возможное влияние неоднородности каталитической поверхности, которое может проявляться не в снижении общего числа мест, а в разной их активности. Это сказывается на выражениях экспериментально находимых констант и на переходе от них к константам элементарных стадий. Так, для реакции синтеза аммиака кинетическое уравнение, как следует из его вывода, содержит в знаменателе константы величину f^2 , где f — степень неоднородности. Для железного катализатора $f = 24$ — 33 [162, 179], следовательно, определяемое без учета неоднородности число L было бы занижено на 3 порядка.

Оценка числа активных мест металлических катализаторов по кинетическим данным для разных реакций проводилась также в работах японских исследователей [180, 181]. Авторы исходили из общего рассмотрения скоростей элементарных реакций с привлечением представлений статистической механики о каноническом ансамбле Гиббса. Рассматривались «критические системы», частным случаем которых может являться активированный комплекс и анализировалось число мест поверхности, занимаемое в разных реакциях такими частицами. Оценка осуществлялась с учетом формальных кинетических уравнений степенного вида безотносительно к определяющему их механизму. Таким образом, эта оценка в значительной мере основывалась на формальных значениях показателей степеней кинетических уравнений, точность чего могла быть самой различной. Такой подход фактически является эмпирическим, сближаясь с оценкой «эффективной энтропии актива-

ции». С помощью такой оценки были получены нижние пределы значений L из многочисленных литературных данных для различных процессов — адсорбции, десорбции, разложения аммиака, иодистого водорода, окислов азота, гидрирования и изотопного обмена на металлах I, VI и VIII групп. Усреднение всех вычисленных величин привело к $L \approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$, однако здесь оно не имело смысла из-за разного характера выбранных систем, поскольку точность и надежность использованных данных могли быть резко различными.

Хотя приводимые величины в большинстве были не очень отличны от 10^{15} см^{-2} , однако в ряде случаев были найдены и значения 10^{18} — 10^{19} см^{-2} , явно неправдоподобные.

Вносилась также поправка на изменения скорости процесса от температуры и на отклонения трансмиссионного коэффициента от единицы, но это никак не устраняет эмпирический характер расчетов. Авторы сами указывают [180] на возможные неточности этих величин в пределах 3 порядков (при условии точности исходных предпосылок). В последней работе [182] для расчетов числа оборотов разных реакций в основном используются L , близкие к 10^{15} см^{-2} . Поэтому такие расчеты, фактически использующие представления теории абсолютных скоростей реакций (хотя и формально), без детального выяснения механизма процессов и всестороннего анализа кинетических закономерностей вряд ли могут служить источником информации о количестве активных мест поверхностей металлических катализаторов.

В литературе имеются работы, где методом переходного состояния рассчитывались значения трансмиссионных коэффициентов κ для суждения об адиабатичности или неадиабатичности рассматриваемых реакций. В работе [183] для реакции гидрирования окиси углерода на никеле вычисленные и экспериментально найденные величины энтропии активации резко различались. По мнению авторов, здесь, в отличие от гидрирования двуокиси углерода, вероятно неадиабатическое протекание реакции, причем $\kappa = 10^{-5} - 10^{-10}$. Учитывая такое различие родственных реакций гидрирования CO_2 и CO , нельзя исключить возможность того, что точность исходных кинетических данных была недостаточной для обоснования этого вывода.

Евзерихин [184] рассмотрел с этой точки зрения полученные ранее [185] результаты по гидрированию бензола на никелевых сплавах. При изменении их состава скорость реакции изменялась даже в 100 раз с сохранением неизменной величины энергии активации. Предполагалось, что кинетическое уравнение не изменялось, и в соответствии с принятым механизмом производился расчет абсолютной скорости по уравнению

$$k_0 = \kappa \frac{kT}{h} gL \frac{F'_t}{F_{\text{C}_6\text{H}_6 \text{ адс}} F_{\text{H адс}}} e^{1+T \frac{d}{dT} \ln \frac{F'_t}{F_{\text{C}_6\text{H}_6 \text{ адс}} F_{\text{H адс}}}} \quad (\text{III.119})$$

Приняв $F_{\text{H}_{\text{адс}}} = 1$ и $F'_t = F_{\text{C}_6\text{H}_6\text{ адс}}$, а также $\kappa = 1$ для 150°C , Евзерихин [184] получил $k_0 = 10^{33}$ молекул $\cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Из экспериментальных данных с учетом оцененного значения предэкспоненциального множителя коэффициента адсорбции водорода была найдена величина $k_0 = 10^{27}$ молекул $\cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Такое расхождение было приписано неточному выбору трансмиссионного коэффициента, а согласие достигалось при $\kappa = 2,3 \cdot 10^{-6}$. Поэтому и был сделан вывод о неадиабатическом протекании реакции вследствие изменений электронных характеристик сплавов с различным заполнением d -вакансий. Однако не исключено, что несоответствие было обусловлено неточностью адсорбционных величин, как и недоказанностью кинетики и механизма процесса с возможными изменениями на разных сплавах.

Таким образом, расчеты трансмиссионного коэффициента, хотя и демонстрируют возможности метода переходного состояния, не являются строго обоснованными вследствие недоказанности исходных предпосылок.

Рассмотрим теперь расчеты, используемые для оценки энергии активации каталитических реакций методом переходного состояния. Из уравнений (III.87)—(III.89) следует, что в элементарной стадии

$$E = RT \ln \kappa \frac{kT}{hk_{\text{эксп}}} gLe + T \Delta S^\ddagger \quad (\text{III.120})$$

Голландские исследователи [186], приняв $\Delta S^\ddagger = 0$, вычислили таким путем E для гидрирования бензола при повышенных давлениях на никеле, платине и палладии в хорошем согласии с опытом. Однако эти расчеты носили произвольный характер, так как исходили из недостаточно точных кинетических данных и необоснованного выбора 10-ти атомов поверхности в одном активном центре, а также значений теплот адсорбции водорода, необходимых для перехода к опытной величине E . Броуэр [187] рассчитал энергию активации изомеризации n -гексена на окиси алюминия в предположении $\Delta S^\ddagger = 0$ и $L = 10^{15}$ см $^{-2}$, получив величину E вдвое меньше опытной. Был сделан вывод, что на самом деле здесь L составляет 10^9 — 10^{10} см $^{-2}$. Очевидно, в равной степени могли быть неточными и другие предпосылки, начиная с кинетического уравнения и принятой ΔS^\ddagger . Зинфельт [188], приняв нулевой порядок реакции дегидрирования метилциклогексана на платине и медленную стадию — десорбцию толуола, вычислил величину E , близкую к опытной.

При расчетах сложных кинетических уравнений на ЭВМ могут получаться несколько адекватных наборов констант. Для преодоления такой неоднозначности используется оценка величин предэкспоненциальных множителей методом переходного состояния [189, 190].

Влияние высоких давлений на кинетику синтеза аммиака с учетом состояний, вытекающих из метода переходного состояния,

было подробно проанализировано Темкиным [155]. Была дана количественная интерпретация наблюдаемого снижения величин констант. Аналогичное рассмотрение для той же реакции в присутствии кислорода и водяного пара было проведено автором [156].

Приведенные примеры показывают полезность оценок с помощью теории абсолютных скоростей реакций, несмотря на приближенность исходных допущений и отсутствие в них однозначности. Однако при этом всегда следует иметь в виду, что такие оценки в лучшем случае могут дать лишь порядок рассчитываемых величин, поэтому получаемое согласие также не стоит переоценивать, оно может возникнуть вследствие взаимной компенсации неточности разных предположений. С другой стороны, как отмечает Гиншельвуд [191], там, где возможны расхождения расчетов с экспериментом в миллионы раз, даже приближенное согласие их может свидетельствовать в пользу справедливости исходных предпосылок.

11. ПОСТОЯНСТВО УДЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ И «СТРУКТУРНО-НЕЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ» РЕАКЦИИ

Правило постоянства удельной активности, сформулированное Боресковым [192, 193] на основе анализа опытных данных, указывает, что при неизменном химическом составе катализатора независимо от его генезиса активность в изучаемой реакции, отнесенная к единице поверхности, сохраняет приблизительное постоянство. Это правило, очевидно, должно выполняться, если механизм и кинетика реакции не зависят от генезиса при малом влиянии его и на долю активных участков поверхности.

Теоретической основой правила Борескова фактически является метод переходного состояния. Действительно, несмотря на цитированные выше расчеты Маатмена, часто удовлетворительное согласие с опытом получается при расчетах скоростей реакций в предположении о том, что число мест поверхности L составляет 10^{13} — 10^{15} см⁻². Оно может означать, что, по крайней мере, в таких случаях в катализе участвует (хотя и не в одинаковой мере) вся или почти вся поверхность катализатора.

Следовательно, представления о весьма немногочисленных «активных центрах», составляющих лишь ничтожную долю всех участков поверхности, в лучшем случае, не являются универсальными. Согласие расчетов абсолютной скорости реакции с опытом может скорее свидетельствовать, что в катализе вносит свой вклад в общую активность (хотя и в разной степени) большинство участков поверхности.

Изменения доли активных участков в пределах от 1 до 100% в общем как раз укладываются в правило Борескова, приближенный характер чего соответствует приближенности теории абсолютных скоростей реакции. Резкие изменения числа активных участков, находимые в расчетах, могут скорее вызывать подозре-

ния об изменениях кинетических закономерностей, обусловленных переходами к другим механизмам данной реакции.

Выполнение правила Борескова было в дальнейшем продемонстрировано в ряде работ (см. обзоры [193, 194]). Сопоставление данных, полученных в различных исследованиях, проведенное Бударом [101], показывает согласие величин удельной активности катализаторов разного генезиса по начальным скоростям реакций, соответственно, для процессов гидрирования, дегидрирования и изомеризации. Полтораки [195] полагают, что в области размеров частиц, превышающей 50 \AA , где проводились в основном измерения удельной активности нанесенных катализаторов, ее различий вообще нельзя было обнаружить в виду малых изменений среднего координационного числа поверхностных атомов. Однако такое утверждение, хотя и относится только к структурному аспекту постоянства удельной активности, как раз и является доводом в пользу справедливости правила Борескова и расчетов теории абсолютных скоростей. Действительно, малые изменения координационного числа поверхностных атомов означают сохранение того же числа активных участков на единице поверхности, а изменения координационного числа в области малых частиц эквивалентны уменьшению L . Оно не столь уж велико, поскольку и здесь наибольшие изменения удельной активности платиновых катализаторов, наблюдавшиеся при окислении этанола, находятся в пределах двух порядков [196].

В развитие вопросов, связанных с рассмотрением удельной активности катализаторов, Будар [101, 197] классифицирует реакции на структурно-нечувствительные («незатрудненные») и структурно-чувствительные («затрудненные»). Нечувствительными считаются такие реакции, для которых удельная активность разных катализаторов данной химической природы не зависит от их генезиса. Будар приходит к выводу, что многие простые реакции являются структурно-нечувствительными. В частности, к ним он относит и реакции гидрирования.

Однако в работе [198] было затем показано, что селективность никелевых катализаторов в гидрировании 1,2- и 1,3-бутадиена зависит от метода приготовления, т. е. такая реакция является структурно-чувствительной (возможно, ввиду разного соотношения наиболее благоприятных мест). В связи с этим вносятся [198] коррективы в определение Будара — реакции, идущие в разных направлениях на катализаторе данной химической природы, структурно-чувствительны, если соотношение активностей катализатора относительно этапов, ведущих к образованию различных продуктов (т. е. селективность) зависит от генезиса. Структурная чувствительность реакций означает необходимость наличия определенных комбинаций активных участков, из-за чего возникает зависимость активности и селективности от генезиса. К таким реакциям отнесены, например изомеризация неопентана, изотопный обмен в бензоле, гидродеметилирование толуола.

Во всех этих случаях анализ и расчеты абсолютных скоростей реакций с учетом возможных изменений величин L могут объяснить наблюдаемые закономерности. Более удивительным здесь оказывается именно то, что изменения числа активных участков часто проявляются лишь в относительно небольших пределах.

Рассмотрение разных причин структурной чувствительности особенно в связи с возможностью образования металлических кластеров, ответственных за каталитическую активность [199], проведено в работе [200].

12. КИНЕТИЧЕСКИЕ ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Кинетическим изотопным эффектом β принято называть изменение скорости реакции, происходящее в одних и тех же условиях ее протекания, когда один или более атомов, входящих в молекулы исходных реагирующих веществ, заменены на их изотопы. При этом изменения скорости реакции могут оказаться заметными и доступными наблюдениям, если массы изотопов достаточно различны. Поэтому кинетические изотопные эффекты наблюдаются, главным образом, при замене изотопов водорода. В общем случае имеем

$$\beta = r/r^* \neq 1 \quad (\text{III.121})$$

где r^* — скорость реакции после изотопного замещения; величины r и r^* должны отвечать одинаковому составу реакционной смеси и идентичным условиям.

Изотопные эффекты рассматриваются с точки зрения теории абсолютных скоростей реакций [201—204] опять-таки при основном условии, если такие эффекты относятся к элементарным реакциям или стадиям. При этом делается очевидное предположение, что в силу сохранения химической природы компонентов механизм и кинетика реакции остаются неизменными после изотопного замещения. Изменения скорости реакции тогда возможны в результате его воздействия на внутреннюю энергию системы и ее энтропию. Следовательно, в общем случае происхождение кинетических изотопных эффектов должно быть связано с изменением гиббсовой энергии активации до и после изотопного замещения:

$$\beta = e^{-\delta \Delta G^\ddagger / RT} \quad (\text{III.122})$$

а потому

$$\beta = e^{\delta \Delta S^\ddagger / R} e^{-\delta \Delta H^\ddagger / RT} \quad (\text{III.123})$$

где $\delta \Delta G^\ddagger$; $\delta \Delta S^\ddagger$ и $\delta \Delta H^\ddagger$ — сдвиги, соответственно, энергии Гиббса, энтропии и энтальпии активации после изотопного замещения.

В общем случае при изотопном замещении в исходной многоатомной молекуле с образованием активированных комплексов из газовой фазы на поверхности, сохраняющих две поступательные степени свободы, имеем, пренебрегая поправками в статисти-

ческих суммах за счет перехода от $\bar{T} = \bar{0}$ к температуре опыта:

$$e^{\delta \Delta S^{\neq}/R} = \frac{M^{\neq}/(M^{\neq})^*}{(M/M^*)^{3/2}} \frac{F_r^{\neq}}{(F_r^{\neq})^*} \frac{F_r^*}{F_r} \frac{F_v^{\neq}}{(F_v^{\neq})^*} \frac{F_v^*}{F_v} \quad (\text{III.124})$$

где M и M^{\neq} — молекулярные массы соответственного исходного вещества и активированного комплекса; остальные обозначения — те же, что и раньше; индексы * характеризуют соответствующие параметры после изотопного замещения.

Отметим, что здесь уже имеет существенное значение точный учет статистических факторов активированных комплексов, зависящий от правильного выбора конфигурации последних и изменения симметрии при изотопном замещении.

При другом характере элементарной стадии (например, взаимодействии из адсорбированного состояния) или других конфигурациях активированного комплекса сдвиг энтропийного слагаемого соответствующим образом изменится. Как видно, этот сдвиг зависит от изменений соотношений между параметрами исходных веществ и активированных комплексов при изотопном замещении. Из выражения (III.124) можно ожидать, что этот множитель будет не очень отличен от единицы, так как вряд ли изотопное замещение вызовет существенные изменения в соотношении параметров исходных веществ и активированных комплексов.

Изменения в результате сдвига энthalпии активации при изотопном замещении будут складываться из изменений нулевых энергий активированного комплекса и исходного состояния:

$$e^{-\delta \Delta H^{\neq}/RT} = e^{-(\delta \varepsilon^{\neq} - \delta \varepsilon_0)/RT} \quad (\text{III.125})$$

где

$$\delta \varepsilon^{\neq} = \varepsilon^{\neq} - (\varepsilon^{\neq})^* \quad \text{и} \quad \delta \varepsilon_0 = \varepsilon_0 - \varepsilon_0^*.$$

Величины нулевых энергий до и после изотопного замещения связаны с частотами колебаний. Энергия колебательного движения молекул на уровне вибрационного квантового числа n характеризуется выражением

$$\varepsilon = (n + 1/2) h\nu - (n + 1/2)^2 \lambda h\nu \quad (\text{III.126})$$

где λ — коэффициент ангармоничности.

Отсюда при $T = 0$ на наиминиме квантовом уровне $n = 0$ в пренебрежении коэффициентом ангармоничности имеем:

$$\varepsilon_0 = h\nu_0/2 \quad (\text{III.127})$$

Так как $\nu \sim m^{-1/2}$, то при замене на более тяжелый изотоп нулевая энергия системы снижается. Следовательно, $\delta \varepsilon^{\neq}$ и $\delta \varepsilon_0$ всегда больше нуля или равны нулю, когда изотопное замещение не затрагивает реагирующие связи (что однако не исключает возможность вторичных изотопных эффектов). Поэтому в общем случае знак в экспоненте (III.125) зависит от соотношения величин $\delta \varepsilon^{\neq}$ и $\delta \varepsilon_0$.

Если $\delta\epsilon^* = 0$, так как при этом всегда $\delta\epsilon_0 \geq 0$, то $e^{\delta\Delta H^\ddagger/RT} \geq 1$. Этому случаю соответствует, в частности, полный разрыв связей в активированном комплексе (на нулевую энергию при полной диссоциации может не влиять изотопное замещение). Тогда изотопный эффект за счет $\delta\Delta H^\ddagger$ будет наибольшим по сравнению с эффектом при неполном разрыве связей в активированном комплексе (разность $\delta\Delta H^\ddagger$ максимальна при фиксированном $\delta\epsilon_0$ и $\delta\epsilon^* = 0$).

При $\delta\epsilon^* < \delta\epsilon_0$ будет $e^{-\delta\Delta H^\ddagger/RT} > 1$. Наконец, когда $\delta\epsilon^* > \delta\epsilon_0$, то $e^{-\delta\Delta H^\ddagger/RT} < 1$. Такое соотношение, если оно не компенсируется энтропийным множителем (что маловероятно), будет вести к обратным изотопным эффектам [204] с ускорением, а не замедлением скорости процесса после замещения тяжелым изотопом. Здесь оно будет обусловлено тем, что изотопное замещение приведет к большему снижению величин частот колебаний в активированном комплексе, чем в исходных молекулах. Возрастание скорости реакции возможно в принципе и за счет энтропийного множителя, если введение тяжелого изотопа вызовет большее разрыхление связей в активированном комплексе [6], т. е. $\delta\Delta S^\ddagger < 0$.

Величины кинетических изотопных эффектов могут усложняться за счет стадийности процессов, когда скорость реакции сложным образом зависит от скоростей элементарных стадий. Тогда при расчетах изотопных эффектов необходимо учитывать, каким образом скорости отдельных стадий входят в суммарную скорость процесса [204].

Комбинация эффектов разных стадий (медленных и быстрых) здесь также может вызвать разные направления изменений скорости реакции при изотопном замещении.

Как видно, теория кинетических изотопных эффектов целиком базируется на методе переходного состояния. В теоретических расчетах изотопных эффектов неточности или недостоверности предположений о конфигурации активированных комплексов в некоторых случаях могут не играть существенной роли, если соответствующие статистические суммы сокращаются. Однако, с другой стороны, отсутствие точной информации о параметрах активированных комплексов здесь может и усилить приближенность получаемых значений. Тогда не исключено, что вообще в некоторых конкретных случаях такие расчеты станут нецелесообразными, поскольку здесь уже недостаточно совпадения с опытом только в пределах порядка величин.

Кинетические изотопные эффекты при замене протия на дейтерий были измерены для ряда гетерогенных каталитических реакций (см., например, [161, 205—224]) и дали богатую информацию о механизме процессов и соотношении скоростей стадий. Величины β в большинстве случаев больше единицы, однако для некоторых реакций гидрирования они оказались обратными [6, 204—209]. Аналогичные обратные величины наблюдались и для окис-

ления водорода на платине в некоторой области составов смеси [224], а также в гомогенных каталических реакциях [225]. Существенно, что при $\beta < 1$ в реакции гидрирования для того же процесса в обратном направлении (т. е. дегидрирования) наблюдались величины $\beta > 1$ [204, 205, 208]. Анализ показывает [204], что такое сочетание изотопных эффектов в прямой и обратной реакциях возможно либо за счет влияния замещения на равновесие быстрых стадий, либо в результате того, что сдвиг нулевой энергии в активированных комплексах оказывается большим, чем в исходных веществах, но меньшим, чем в продуктах. Последнее эквивалентно возрастанию теплового эффекта медленной стадии при изотопном замещении, что как раз оправдывается для реакции гидрирования ацетона, где такие эффекты наблюдались [208].

Измерения кинетических изотопных эффектов позволяют в некоторых случаях решить обратную задачу — оценить параметры активированных комплексов. Так, в работе [221] измерялись кинетические изотопные эффекты при окислении аммиака закисью азота на платине. Замена NH_3 на ND_3 дала эффект $\beta = 1,4$; причем предполагалась медленная стадия:



Отсюда следует, что энтропийный множитель не вносит существенного вклада в величину β , так как $\Delta S^\ddagger \approx 0$, эффект должен определяться энтальпийным множителем. Однако расчеты показали, что при замене N—H на N—D сдвиг нулевой энергии составит величину $\delta\epsilon_0$, которая при полном разрыве связей в активированном комплексе (т. е. полном отщеплении $\text{H}_{\text{адс}}$) при 200 °C дала бы $\beta = 3,9$. Поэтому авторы приняли, что активированный комплекс образуется с неполным отщеплением водорода с конфигурацией $(\text{NH}_2 \dots \text{H})_{\text{адс}}$. Тогда из выражения

$$\beta = e^{-(\delta\epsilon^\ddagger - \delta\epsilon_0)/RT} \quad (\text{III.129})$$

имея величину $\delta\epsilon_0$, можно было вычислить $\delta\epsilon^\ddagger$. Так как $\delta\epsilon^\ddagger = \epsilon_{\text{NH}_3}^\ddagger - \epsilon_{\text{ND}_3}^\ddagger$, это равенство вместе с соотношением $(\epsilon_{\text{NH}_3}^\ddagger / \epsilon_{\text{ND}_3}^\ddagger) = \sqrt{m_{\text{ND}_3}^*/m_{\text{NH}_3}^*}$ позволяет получить значения частот колебаний активированных комплексов $\nu_{\text{NH}_3}^\ddagger$ и $\nu_{\text{ND}_3}^\ddagger$, что и было сделано в работе [221].

13. «КОМПЕНСАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ» И МЕТОД ПЕРЕХОДНОГО СОСТОЯНИЯ

В нашей монографии [17] достаточно подробно рассматривались вопросы, связанные с широко распространенными ранее представлениями о «компенсационном эффекте» в кинетике гетерогенных каталитических реакций. При этом было отмечено, что в значительной части работ наблюдавшиеся эффекты могут быть лож-

ными, а представления об их существовании не всегда обоснованы и не вытекают из теории абсолютных скоростей реакций. Обзор предшествовавших исследований в этой области с попытками их обоснования с разных точек зрения (хотя и недостаточно строго) был дан Кремер [226]. Здесь будут кратко упомянуты лишь некоторые появившиеся затем работы.

Компенсационный эффект (если он существует) в гетерогенном катализе характеризует одно из линейных соотношений энергии Гиббса [227, 228], указывающее на пропорциональность изменений энтропийного и энтальпийного слагаемых гиббсовой энергии активации:

$$\delta \Delta H^\ddagger = \alpha \delta \Delta S^\ddagger \quad (\text{III.130})$$

(α — коэффициент пропорциональности) под влиянием некоторых факторов. Такими факторами предполагаются: изменения генезиса катализатора данной химической природы (например, разные температуры обработки), его модифицирование, переход от одного катализатора к другому (изменение его природы), либо переход от одной реакции к другой (например, в гомологическом ряду исходных веществ).

Выражение (III.130) эквивалентно линейному соотношению между энергией активации и логарифмом предэкспоненциального множителя:

$$\ln k_0 = \gamma E + C \quad (\text{III.131})$$

($C = \text{const}$, в частности $C = 0$) и пропорциональности изменений этих величин:

$$\Delta \ln k_0 = \gamma \Delta E \quad (\text{III.132})$$

с взаимной компенсацией так, что скорость реакции оставалась бы приблизительно неизменной.

Очевидно, существование соотношения (III.131) могло бы быть проверено, если наблюдаемые изменения при наложении указанных выше факторов соответствуют равенству (III.132). Поэтому возникает вопрос, насколько достоверны и точны результаты, свидетельствующие о наличии эффекта (III.132), насколько вообще правомочно рассмотрение таких изменений и чем они могут быть обусловлены. Для анализа этих зависимостей требуются экспериментальные данные, полученные в некотором интервале температур, причем, прежде всего, необходимо иметь уверенность, что рассматриваемые параметры, несмотря на их изменения (например, при переходе от одного катализатора к другому), характеризуют одну и ту же кинетическую зависимость и неизменный механизм процесса. Сохранение одного и того же кинетического уравнения является обязательным условием, иначе постоянная в равенстве (III.131) могла бы иметь разную размерность, а тогда сопоставление разных величин параметров при их изменениях было бы неправомерным или привело бы к ложным зависимостям за счет взаимных компенсаций других величин.

С этой точки зрения Голодец и Ройтер [168] рассмотрели данные различных авторов, указывающих на наличие компенсационного эффекта. В результате было показано, что в ряде работ предполагавшиеся там эффекты являлись кажущимися, обусловленными изменениями кинетических уравнений, например при глубоком окислении в ряду ацетилен—этилен—пропилен—пропан—изобутилен на окисных катализаторах [229].

Тран Ван Нян [230] также отметил, что если кинетическое уравнение имеет степенную форму с показателями степеней, зависящими от температуры, то их изменения могут искажать наблюдаемую энергию активации, приводя к ложным компенсационным эффектам.

Экснер [231, 232] рассматривал происхождение ложных компенсационных эффектов, обусловленных, в частности, недостаточно широкими интервалами температур, использованными для измерений энергий активации. Так, из измерений энергий активации в интервале температур T_1 и T_2 при выполнении уравнения Аррениуса следует:

$$\frac{E}{\ln k_0} = RT_2 \left[\frac{\ln k_{T_1} - \ln k_{T_2}}{\ln k_{T_1} - (T_2/T_1) \ln k_{T_2}} \right] \quad (\text{III.133})$$

а потому при отношении T_2/T_1 , не очень сильно отличающемся от единицы, соотношение между обоими параметрами может сохраниться приблизительно постоянным. Даже в интервале 250—350 °С отношение T_2/T_1 превышает единицу менее, чем на 20 %, поэтому приблизительно постоянное выражения (III.133) и может восприниматься как ложный компенсационный эффект. В работах Экснера приводятся примеры, говорящие о том, что методы установления подобных соотношений, принимаемых за компенсационные эффекты, оказываются некорректными. Им показано, что предполагаемое соотношение между параметрами уравнения Аррениуса может быть следствием самого характера такой зависимости, обусловленного невозможностью проведения измерений в очень широких температурных интервалах. Действительно, если бы интервал T_1 — T_2 был бы достаточно велик, так, чтобы отношение T_2/T_1 существенно отличалось от единицы, то вряд ли при этом могли бы сохраняться кинетическое уравнение и механизм рассматриваемого процесса, а следовательно, компенсационного эффекта в принципе не могло бы быть. Так, при термической изомеризации циклопропана [233] был обнаружен компенсационный эффект, однако из последующей дискуссии [234, 235] отмечено, что здесь эффект является ложным из-за структуры самого уравнения Аррениуса.

Джунтини и Шимулис [236] предложили статистические критерии для анализа экспериментальных данных и выявления компенсационных эффектов. Здесь также была продемонстрирована реальность обнаружения ложных эффектов, связанных с недостаточной точностью экспериментальных данных, когда ошибки опы-

тов также обуславливают высокую корреляцию между обоими параметрами уравнения Аррениуса.

Таким образом, наблюдавшиеся компенсационные эффекты могли быть, по крайней мере во многих случаях, обусловлены недостаточной точностью экспериментальных методов и отсутствием контроля за неизменностью кинетических уравнений при воздействии тех факторов, влиянию которых приписывались такие эффекты. Беркович [237] сформулировал критерии реальности компенсационных эффектов, вытекающие из изложенного выше.

Вопрос об истинности этих эффектов весьма существен, потому что наличие их означало возможность изменений энтропии активации в широких пределах, при сохранении той же конфигурации активированных комплексов, требуемой условием неизменности кинетики и механизма процессов [168]. Такое обстоятельство заставляет относиться к рассматриваемой проблеме с большой тщательностью, в частности к возможной физической природе компенсационных эффектов. С этой целью рассмотрим некоторые интерпретации компенсационных эффектов, обсуждавшиеся в последнее время, в их взаимосвязи с теорией абсолютных скоростей реакций.

Компенсационные эффекты могут обсуждаться либо с точки зрения закономерностей элементарных стадий процессов, либо на основе анализа особенностей многостадийных поверхностных реакций. Если эти эффекты присущи элементарным процессам, то они могли бы быть рассмотрены с точки зрения метода переходного состояния. Из общего выражения скорости поверхностной реакции видно, что энтропия и энтальпия активации не содержат величин, связь между которыми могла бы обусловить компенсационный эффект. Напротив, наличие структурно нечувствительных реакций и выполнение правила Борескова как раз указывают на отсутствие компенсационного эффекта и невозможность его трактовки с этой точки зрения.

Тем не менее Стреттвейзер [238] делает такую попытку, рассматривая влияние изменений некоторого параметра ρ (структуры реагирующего вещества) на термодинамические функции в переходном состоянии. Заранее приняв существенное влияние этого параметра на энтропию и энтальпию, но не на гиббсову энергию активации, автор таким путем искусственно получает зависимость

$$\frac{\partial \Delta H^\ddagger}{\partial \rho} = T \frac{\partial \Delta S^\ddagger}{\partial \rho} \quad (\text{III.134})$$

Как видно, такая трактовка фактически никак не связана с теорией абсолютных скоростей реакций.

Другая попытка в работе Нонинского [239] основана на развитых этим автором представлениях об «экстремальных состояниях» в химической кинетике [240]. Он вводит также понятие некоторой «критической температуры» [239], рассматривая энтропию активации как разность энтропии вещества при «критической»

температуре и энтропии системы при наблюдаемой температуре. При близости «критических» температур автор для разных реакций и получает компенсационный эффект. Эта трактовка совершенно произвольна и не согласуется с основными предпосылками метода переходного состояния.

Таким образом, теория абсолютных скоростей реакций не объясняет компенсационный эффект. Поскольку она достаточно убедительно трактует основные закономерности кинетики элементарных стадий поверхностных реакций, можно сделать вывод, что если этот эффект и существует, то он не связан с элементарными процессами.

Такой вывод был сделан в нашей монографии [17], но затем был подвергнут сомнению Вассербергом [242]. Им был найден компенсационный эффект в реакциях дегидратации разных спиртов в адсорбированном слое на окиси алюминия при переходе от одного спирта к другому. При проведении этих исследований автор был уверен, что реакция в адсорбированном слое является элементарной. Последнее и позволило ему считать доказанным «... существование компенсационного эффекта для элементарной стадии каталитического процесса, обнаруженное... впервые» [242]. Однако в последующей работе Вассерберга с сотр. [243] это утверждение ими же было опровергнуто, так как было показано, что дегидратация в поверхностном слое не представляет собой элементарной реакции, складываясь, по меньшей мере, из двух стадий. Кроме того, следует отметить, что предположение о наличии компенсационного эффекта, сделанное Вассербергом, вообще не достоверно, так как интервал температур, в котором изучалась дегидратация каждого спирта составлял не более 20—40 °С (автор специально обращает на это внимание, указав средний интервал 30 °С для аргументации невозможности зависимости энергии активации от температуры [242]). Следовательно, в соответствии с анализом Экснера [231] эффект может быть ложным.

Систематика различных представлений о происхождении компенсационного эффекта была проведена Берковичем [237]. Из них автор выделяет статистическую теорию процессов с участием конденсированных фаз, развитую Рогинским и Хайтом [244], кратко изложенную нами ранее [17]. Эта теория в работе [245] была применена к процессам десорбции, на основе чего был обоснован наблюдаемый в них компенсационный эффект. Берковичем [237] была сделана попытка распространить ту же теорию для объяснения компенсационных эффектов в поверхностных реакциях нулевого порядка с учетом введенного эмпирического понятия об «эффективных поверхностных числах». Здесь фактически также рассматривается компенсационный эффект в элементарных стадиях, однако никакого анализа взаимосвязи с теорией абсолютных скоростей реакций не проводится. Обоснованность таких представлений и возможность применения их для разных случаев предполагаемых эффектов также вызывает сомнения.

Яцимирский [246] указывает на возможность существования компенсационного эффекта для одготипных реакций, различающихся количеством разрывающихся или образующихся идентичных связей. Автор утверждает, что в ряду таких реакций изменения энтропии при возрастании или уменьшении числа связей (как он пишет, одинаковых или исходных) должно компенсироваться соответствующим изменением энтальпии. Аналогичным образом он рассматривает изменения, вызываемые возрастанием или уменьшением степени покрытия поверхности катализатора, как результат изменений количества связей с активными участками. Аргументация Яцимирского не очень убедительна.

Гельбштейн и Силинг [247] обсуждают возможную природу компенсационного эффекта в реакциях присоединения к ацетилену при переходе от одного катализатора к другому. По мнению авторов, здесь эффект может быть обусловлен изменением колебательной составляющей функции распределения активированного комплекса и соответствующими изменениями акцепторно-донорных свойств катализаторов, что соответственно влияет на величины энергии активации. Такую трактовку сами авторы считают частной, относящейся только к рассмотренным ими системам.

В ряде работ (см. обзор [241], а также [248—250]) появились новые данные, свидетельствующие, как указывают авторы, о наличии в приведенных случаях компенсационного эффекта. Авторы не дают сколько-нибудь убедительной трактовки и анализа истинности таких эффектов.

Изложенное показывает, что вопрос о существовании «компенсационных эффектов» в кинетике гетерогенных каталитических реакций продолжает оставаться открытым, хотя круг фактов, свидетельствующих в его пользу, постепенно сужается. Равным образом, теоретическая интерпретация, которая позволила бы дать трактовку универсального характера компенсационного эффекта, если преодолеть сомнения в его существовании, также фактически отсутствует.

* *
*

Резюмируя изложенное, можно отметить, что теория абсолютных скоростей реакций является широким обобщением, охватывающим разные стороны кинетических закономерностей химических процессов. Несмотря на приближенный характер и отсутствие информации о значениях некоторых параметров, теория приносит существенную пользу для анализа закономерностей кинетики в гетерогенном катализе. Этому не препятствует применимость теории только для элементарных реакций и стадий.

Дальнейшее развитие теории, по-видимому, может идти в направлении расширения путей установления конфигурации активированных комплексов, разработки возможностей получения информации об их параметрах, совершенствования расчетного аппарата, либо на основе новых представлений.

IV. ВОПРОСЫ СТАДИЙНОСТИ В КАТАЛИЗЕ

1. ОДНОСТАДИЙНЫЕ И МНОГОСТАДИЙНЫЕ РЕАКЦИИ

При анализе закономерностей каталитических реакций возникает вопрос, обязательно ли они должны быть многостадийными (стадии переноса и растворения здесь мы из рассмотрения исключаем). Хотя расчленение на отдельные химические элементарные стадии кажется привычным, нельзя в принципе исключить возможность того, что каталитические реакции или некоторые из них в определенных условиях могут быть элементарными. Последнее означало бы протекание реакций через одну химическую элементарную стадию (без адсорбционных и десорбционных стадий), через одно единственное переходное состояние, в котором бы участвовала и поверхность катализатора. Тогда процесс осуществлялся бы путем образования активированного комплекса при взаимодействии исходных веществ с каталитической поверхностью и разложения его непосредственно в продукты реакции.

Такой одностадийности фактически отдавали предпочтение Д. И. Менделеев и Н. Д. Зелинский, придерживавшиеся концепции «деформационного катализа», «катализа соприкосновением». Этой концепции противопоставлялась теория промежуточных соединений, предполагавшая возникновение устойчивых, выделяемых промежуточных продуктов, например гидридов. Данная теория мало связана с современными представлениями о нестабильных промежуточных поверхностных соединениях и о стадийном катализе, поскольку рассматривала не элементарные стадии, а отдельные этапы.

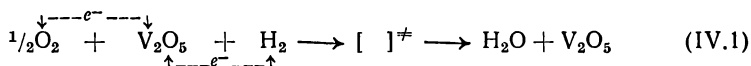
Дальнейшее развитие представлений о протекании каталитических реакций шло в основном по пути стадийности, особенно после сформулирования адсорбционной теории катализа. Однако возможность нестадийного осуществления их (т. е. протекания в одну элементарную стадию) так просто невозможно было отвергнуть.

Вопрос о возможной одностадийности каталитических процессов был поднят в последние годы в ряде выступлений и статей Ройтера [253, 254]. Им были приведены доводы в пользу того, что расчленение на отдельные стадии является лишь удобным способом мышления (подобным разделению тепловых эффектов на эффекты отдельных этапов законом Гесса) и что более вероятно одностадийное протекание реакций. Возможной причиной одностадийности Ройтер считает «перехваты» образующихся проме-

жуточных соединений, когда вдоль координаты реакции оказывается более благоприятным одновременное взаимодействие одного возникающего промежуточного соединения с другим. Так, для реакции $A + B = C$ активированный комплекс $[A \dots Z]^{\ddagger}$ вместо перехода в продукт AZ (затем взаимодействующий с другим веществом B) может сразу образовывать переходное состояние $[(A \dots Z) \dots B]^{\ddagger}$, переходящее в продукт C . Механизм таких переходов и его выгодность ранее обсуждались Рогинским и Зельдовичем [255]. Для такого перехвата, означающего слияние в одну стадию, необходимо благоприятное расположение компонентов, в отсутствие чего, по мнению Ройтера, сохраняется стадийность.

Как отмечает Ройтер, для гетерогенного катализа более благоприятен одностадийный вариант, а для гомогенного катализа ввиду стерических препятствий и других факторов — стадийность. Однако в самой постановке вопроса о возможной одностадийности не было достаточной ясности. Так, в первых публикациях (см. [253]) Ройтер не исключает возможность параллельного образования промежуточных соединений, например за счет адсорбции, и наличия медленной стадии, т. е. рассматривал одностадийность только в смысле самого акта реакции. В дальнейшем возможность параллельных стадий им уже не упоминается.

Вопрос о стадийности каталитических реакций в тех или иных случаях, по-видимому, может быть решен лишь экспериментом, если он дает четкую информацию и допускает однозначную интерпретацию. Так, в качестве экспериментального доказательства одностадийности Ройтер приводит результаты работы [256], где для окисления водорода на пятиокиси ванадия предложена схема



(пунктирными стрелками показан одновременный переход электронов e^-). Однако написание схемы в таком виде уже само по себе исключает элементарность процесса, поскольку в нем не может участвовать половина молекулы кислорода. Поэтому здесь было бы необходимо усложнение стехиометрии активированного комплекса по крайней мере вдвое, что мало вероятно.

Как видно, требование одностадийности процесса накладывает определенные ограничения на состав активированных комплексов, усложняя его. Это сразу показывает нереальность одностадийности в процессах со сложной стехиометрией, например глубокого окисления.

Проблема стадийности особенно пристально рассматривалась в окислительном катализе. Для этих реакций интенсивно обсуждался окислительно-восстановительный механизм в отдельном варианте, при реализации которого исходная молекула взаимодействует с кислородом поверхностного слоя катализатора, а его

состав регенерируется в последующей стадии взаимодействия с молекулярным кислородом. Одной из других возможностей здесь является адсорбционный («ассоциативный») механизм, предусматривающий одновременное взаимодействие обоих компонентов. Такой механизм иногда в литературе неточно называют нестадийным, хотя нестадийность здесь будет предельным случаем, когда взаимодействие компонентов с катализатором произойдет без адсорбционных и десорбционных стадий.

Опытные данные показывают реализацию в разных условиях как того, так и другого механизма [257, 258]. Боресков отмечает [257], что при высоких температурах более вероятны отдельные окислительно-восстановительные механизмы окислительных реакций на окисных катализаторах, а в других условиях, в частности при более низких температурах, возможна реализация и других механизмов этих процессов. Следует иметь в виду, что если эксперимент и указывает на отсутствие участия поверхностного слоя окисного катализатора в отдельных этапах процесса, это не может служить однозначным доказательством нестадийности реакции, поскольку еще нельзя исключить возможность некоторых других стадий.

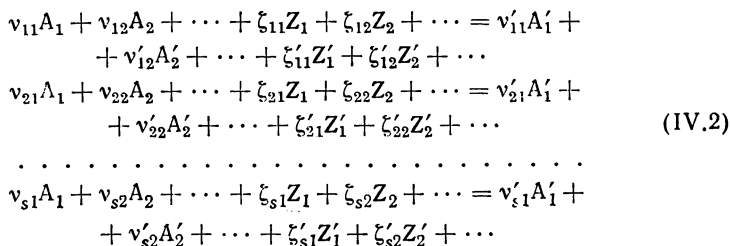
Исследования гомомолекулярного изотопного обмена кислорода (см. например [259, 260]) показывают, что в большинстве случаев кислород связывается поверхностным слоем катализатора, с последующей десорбцией, т. е. реакция протекает стадийно. Другим примером, где показано стадийное протекание реакции может служить конверсия окиси углерода водяным паром в прямом и обратном направлениях [261, 264], идущая через последовательное взаимодействие с поверхностным слоем катализатора и его реокисление.

Для реакции изотопного обмена в циклоалканах [265, 266] было доказано одновременное образование всех дейтерозамещенных продуктов, что возможно лишь при стадийном его протекании.

Для реакции гидрогенолиза этана на металлах было найдено опытами с тритием, что имеет место промежуточное отщепление водорода вплоть до образования поверхностного углерода [267]. Это могло быть только при наличии последовательных стадий процесса (скорость изотопного обмена в условиях опытов была мала).

Темкин [69] показал, что из проведенных им с сотрудниками опытов по гидрированию этилена и дегидрированию муравьиной кислоты на палладиевых мембранах с дополнительным введением водорода через эти мембраны вытекает вывод о стадийности изученных процессов. Как оказалось, в отсутствие перетекания водорода в реакционное пространство через мембрану, парциальные давления его, а следовательно, и химические потенциалы по обе стороны мембраны, были неодинаковы. Это могло быть возможным только при участии в реакциях адсорбированного водорода, т. е. при стадийном их характере.

Вопрос о стадийности реакции может быть также рассмотрен с формально кинетической стороны [163]. Если процесс осуществляется в одну элементарную стадию, т. е. представляет собой элементарную реакцию, то скорость его должна описываться законом действующих масс, определяясь стехиометрией реакции. Так как высокие порядки реакций весьма редки, сложная стехиометрия процесса уже сама по себе исключает его нестадийность. При этом, чем выше порядок реакции, тем более резко снижается ее скорость при переходе от малых степеней превращения к большим [163]. С этой точки зрения, при прочих равных условиях реакции более высоких порядков менее выгодны, чем реакции низких порядков. С другой стороны, энтропия активации всегда меньше, когда исходные вещества вступают во взаимодействие из объемной фазы, чем из адсорбированного состояния. Следовательно, абсолютная скорость реакции, идущей нестадийно, будет меньше, чем, по крайней мере, для некоторых стадий [163, 257] той же реакции, когда она осуществляется стадийно. Поэтому нестадийное протекание реакции менее выгодно, чем при ее стадийном осуществлении, как с точки зрения абсолютной скорости, так и формально вытекающего математического описания скорости процесса (если только резкое снижение энергии активации не перекрывает эту невыгодность).



Здесь $Z_1, Z_2, \dots, Z'_1, Z'_2, \dots$ — промежуточные вещества; $v_{11}, v_{12}, \dots, v_{s1}, v_{s2}, \dots, v'_{11}, v'_{12}, \dots, v'_{s1}, v'_{s2}, \dots, \xi_{11}, \xi_{12}, \dots, \xi_{s1}, \xi_{s2}, \dots, \zeta_{11}, \zeta_{12}, \dots, \zeta_{s1}, \zeta_{s2}, \dots$ —

стехиометрические коэффициенты, которые могут быть положительны, отрицательны или равны нулю, что и описывает участие или отсутствие некоторых веществ в разных стадиях.

Частным случаем являются линейные последовательности по Христиансену [118], где в каждой стадии реагирует только одно промежуточное вещество, образующееся в предыдущей стадии, со стехиометрическими коэффициентами, равными единице («... промежуточные соединения связаны между собой как жемчужины на нитке ...» [118]). Как отмечает Христиансен, осуществление таких последовательностей реально при малых концентрациях промежуточных соединений, когда вероятность взаимодействия между ними мала. Христиансен различает открытые последовательности $0 \rightarrow Z'_1 \rightarrow Z'_2 \rightarrow \dots \rightarrow Z_s \rightarrow 0$, когда промежуточное соединение возникает в первой стадии, но не образуется в последней, и замкнутую последовательность $Z_1 \rightarrow Z'_1 \rightarrow Z'_2 \rightarrow \dots \rightarrow Z'_s \rightarrow Z_1$, когда промежуточное вещество, уже имеющееся в первой стадии, вновь образуется в последней. Такой характер последовательностей присущ цепным и каталитическим реакциям.

2. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В КАТАЛИЗЕ

Промежуточными соединениями следует считать вещества стехиометрического или нестехиометрического состава, которые участвуют в элементарных стадиях и не могут быть выделены вместе с исходными компонентами реакции или ее продуктами. Промежуточные соединения образуются в одних элементарных стадиях и должны успеть превратиться в другие продукты в последующих стадиях. Если реакция является элементарной, очевидно, образование в ней промежуточных соединений невозможно. Следовательно, само понятие промежуточных соединений связано со стадийностью.

В гетерогенном катализе промежуточными веществами служат поверхностные соединения с катализатором, возникающие и превращающиеся в ходе реакции. В гомогенных реакциях роль таких веществ могут играть образующиеся свободные радикалы, атомы, ионы, другие возбужденные частицы и различные молекулярные комплексы.

Так как возникающие промежуточные соединения должны успеть прореагировать до окончания реакции (однократного превращения), они характеризуются повышенной реакционной способностью, превышающей таковую компонентов реакции. Повышенная реакционная способность может быть обусловлена химической ненасыщенностью, возникновением свободных валентностей, заряженностью частиц, сдвигом электрических зарядов или комплексообразованием. Природа промежуточных соединений в гетерогенном катализе весьма многообразна, ими могут быть соединения с одним или несколькими местами поверхности, образованные ковалентными, ионными или координационными

донорно-акцепторными связями, поверхностные π -комплексы и π -аллильные комплексы, комплексы с переносом заряда, соединения, в которых сохраняются или возникают свободные валентности, вещества, имеющие характер свободных радикалов или образуемые за счет слабых взаимодействий (ван-дер-ваальсовых сил) [268—273], а также свободные места поверхности, многократно участвующие в образовании таких соединений и вновь освобождающиеся после окончания каждого реакционного цикла.

Возникновение тех или других промежуточных соединений определяется, прежде всего, природой компонентов реакции и каталитической поверхности, а также условиями процесса. В одних условиях реакции может преимущественно образовываться одна промежуточная форма, а при их изменении — другая. Между разными формами промежуточных соединений (например, заряженными и незаряженными) возможно равновесие, вследствие чего может вступать во взаимодействие, главным образом, одна из них, наиболее реакционноспособная.

Причину высокой лабильности и реакционной способности промежуточных поверхностных соединений в гетерогенном катализе нельзя считать до конца ясной. По-видимому, она связана со спецификой таких соединений, особенно с возможным возникновением заряженных форм и комплексообразованием. В частности, расчеты энергии активации указывают на возможность ее снижения, если в реакции участвуют заряженные формы, по сравнению с незаряженными [274], а также за счет поляризации связей в промежуточном состоянии [275].

Характер образующихся промежуточных соединений, их природа, ориентация, реакционная способность и концентрация существенно определяют направление каталитического процесса, его скорость и селективность, обуславливая тем самым соответствующие кинетические закономерности. Количество мест поверхности (одно или несколько), входящих в данное поверхностное соединение, также может влиять на кинетические зависимости.

В кинетических опытах концентрация промежуточных соединений в большинстве случаев непосредственно не измеряется, поэтому задачей кинетического анализа является выражение ее через объемные концентрации компонентов реакции. Этот анализ требует выяснения вопросов, связанных со стационарностью или нестационарностью реакции.

3. СТАЦИОНАРНОЕ И КВАЗИСТАЦИОНАРНОЕ ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИИ

Отправным пунктом выяснения и анализа закономерностей скорости процесса является вопрос о его стационарности. Стационарным относительно рассматриваемого параметра можно считать такой режим, при котором величины, характеризующие этот параметр в каждой точке системы в заданный промежуток

времени сохраняются практически неизменными, возможно, в силу каких-либо одновременно протекающих взаимно компенсируемых процессов. При этом свойства системы, зависящие от данного параметра или влияющие на его величину, также должны оставаться неизменными. Стационарным может рассматриваться и закономерное изменение свойств системы под влиянием внешнего параметра (например, стационарный разогрев). Реакция протекает стационарно, если в заданный интервал времени в каждой точке реакционного пространства свойства системы, относящиеся к данной точке, практически не изменяются. Такими свойствами системы, зависящими от внешних параметров,* являются, в частности, такие взаимосвязанные характеристики, как скорость реакции, активность катализатора, состояние его поверхности, состав реакционной смеси. В соответствии с изложенным эти характеристики не обязательно одинаковы во всех точках реакционного пространства, но в каждой из них должны сохраняться неизменными в течение всего заданного интервала времени. Частным и предельным случаем стационарности, сохраняющейся сколь угодно долго, является химическое равновесие реакции в заданных условиях. Всякое постороннее воздействие, если только оно не компенсирует происходящие внутри системы изменения, будет нарушать ее стационарность.

Так как скорость процесса и определяемые ею текущие концентрации компонентов реакции существенно зависят от концентрации промежуточных соединений и, в свою очередь, влияют на них, очевидно, что при стационарном протекании реакции концентрации промежуточных соединений в течение заданного интервала времени не должны изменяться.

Постоянство концентраций промежуточных соединений предусматривает также и то, что всякие нарушения его быстро устраняются, т. е. скорости превращений промежуточных соединений должны компенсироваться скоростями их образования, значительно превышающими скорость суммарного процесса. Это означает одновременно, что продолжительность жизни каждого из возникающих промежуточных соединений очень мала по сравнению со временем протекания реакции (например, по сравнению с полупериодом протекания реакции в закрытой системе или по сравнению с обратной объемной скоростью для реакции в открытой системе), а следовательно, и со временем существования ее стабильных компонентов с наименьшей продолжительностью жизни.

В начале всякого процесса возможны нестационарные изменения в результате влияния разных факторов (неравномерности температурных и концентрационных полей, колебания активности катализатора и пр.), но через некоторый отрезок времени в отсут-

* Здесь и далее понятие «параметр» применяется в том смысле, в каком оно используется в химической технологии и термодинамике, т. е. как условия процесса (температура, давление, концентрации, состав смеси и т. п.).

ствие других постоянных возмущений может установиться стационарное состояние. Длительность его установления, в общем случае, должна быть мала по сравнению со временем протекания реакции. В частности же достаточно, чтобы после завершения нестационарного периода закономерности реакции при стационарном ее протекании могли успеть проявиться в полной мере и быть изучены.

Таким образом, стационарность протекания реакции означает стационарность концентраций промежуточных соединений, которые должны успевать многократно возникнуть и разложиться, уступая место другим промежуточным соединениям так, что их концентрации z_j в каждый момент времени сохраняются неизменными, т. е.

$$\frac{dz_j}{dt} = 0 \quad (\text{IV.3})$$

В отсутствие такой стационарности некоторые промежуточные соединения могли бы накапливаться, а другие — постепенно исчезать, что приводило бы к взрывообразному течению процесса или его затуханию.

Так как образование и разложение промежуточных соединений возможно в силу сопряжения разных стадий, стационарность реакции, очевидно, достигается при определенном соотношении их скоростей, обеспечивающих равенство суммарных скоростей образования и разложения, с учетом стехиометрии стадий.

Эти качественные принципы лежат в основе количественного подхода к стационарности реакций. Изложенное показывает, что стационарное протекание реакции возможно лишь в открытых системах. Только в них при выполнении надлежащих условий состав реакционной смеси (а следовательно и концентрации промежуточных соединений) может в каждой точке реакционного пространства, в том числе и на катализаторе, сохраняться статистически неизменным во времени.

Выполнение равенства (IV.3) относительно всех промежуточных соединений в данной системе является необходимым для реализации в ней стационарного режима. Оно означает, что алгебраическая сумма скоростей образования и разложения каждого из промежуточных соединений (с коэффициентами, учитывающими стехиометрию их превращений) равна нулю. Каждая из таких скоростей равна скорости соответствующей элементарной стадии, описываемой законом действующих масс (или для процессов в идеальном поверхностном слое — законом действующих поверхностей). Отсюда и получается система алгебраических уравнений, связывающая скорости разных стадий, для каждого из промежуточных соединений. Она позволяет выразить неизвестные концентрации промежуточных соединений через определяемые в эксперименте текущие концентрации компонентов реакции.

Рассмотрим простой пример реакции $A = B$, протекающей через обратимые стадии:



(где Z — свободное место поверхности катализатора). Выразив суммарные скорости стадий r_1 и r_2 с помощью закона действующих масс, обозначив концентрации компонентов реакции и промежуточных соединений через a , b , z и z_1 , а константы скоростей стадий в прямом и обратном направлениях — соответственно k_1 , k_2 , k_{-1} и k_{-2} , напомним уравнения изменений концентраций промежуточных соединений:

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dt} &= -k_1az + k_{-1}z_1 + k_2z_1 - k_{-2}bz \\ \frac{dz_1}{dt} &= k_1az + k_{-2}bz - k_{-1}z_1 - k_2z_1 \end{aligned} \quad (IV.5)$$

причем

$$z + z_1 = z_0 \quad (IV.6)$$

(z_0 — постоянная в стационарных условиях общая концентрация всех мест поверхности). В общем случае нахождение концентраций z и z_1 потребовало бы решения этих дифференциальных уравнений. Для стационарного режима с учетом условия (IV.3) найдем:

$$\begin{aligned} z &= \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1a + k_{-2}b + k_2 + k_{-1}} z_0 \\ z_1 &= \frac{k_1a + k_{-2}b}{k_1a + k_{-2}b + k_2 + k_{-1}} z_0 \end{aligned} \quad (IV.7)$$

откуда получаем выражение скоростей стадий:

$$r_1 = r_2 = z_0 \frac{k_1k_2a - k_{-1}k_{-2}b}{k_2 + k_{-1} + k_1a + k_{-2}b} \quad (IV.8)$$

уже не содержащее промежуточных соединений.

Таким образом, в общем случае изменения концентраций промежуточных соединений во времени характеризуются некоторыми функциями F_1 , F_2 , ... от концентраций компонентов реакции $a_1, a_2, \dots, a'_1, a'_2, \dots$ и всех промежуточных соединений z, z_1, z_2, \dots , т. е.

$$\begin{aligned} \frac{dz_1}{dt} &= F_1(a_1, a_2, \dots, a'_1, a'_2, \dots, z_1, z_2, z, \dots) \\ \frac{dz_2}{dt} &= F_2(a_1, a_2, \dots, a'_1, a'_2, \dots, z_1, z_2, z, \dots) \\ &\dots \end{aligned} \quad (IV.9)$$

Условие (IV.3), если оно отвечает режиму реакции, позволяет перейти от дифференциальных функций к алгебраической форме. Этот подход к кинетическому анализу и характеризует метод

стационарных концентраций, который обычно связывают с именем Боденштейна (метод как таковой Боденштейном специально не излагался, но он им пользовался, начиная с кинетического анализа реакции взаимодействия водорода с хлором [276]). Промежуточные соединения, изменения концентраций которых удовлетворяют условию (IV.3) иногда называют боденштейновскими продуктами [277].

Стационарное протекание реакции позволяет по наблюдаемым за данный промежуток времени закономерностям предсказать их на последующие отрезки времени. Необходимым для этого условием является осуществление процесса в открытой системе, если все возникающие в реакции промежуточные соединения имеют характер боденштейновских продуктов.

Для реализации стационарного режима необходимо сохранение постоянства внешних параметров процесса, а также для гетерогенных каталитических реакций — и постоянство активности катализатора. В противном случае активные места поверхности катализатора уже не будут боденштейновскими продуктами. Изменение условий процесса, если оно не влияет на свойства активных мест поверхности, может не нарушать общий стационарный характер реакции, переводя ее лишь к другому состоянию отвечающему уже другой постоянной концентрации боденштейновских продуктов (например, имеет место переход к другой стационарной степени покрытия поверхности катализатора). Однако не исключено, что такое изменение параметров приведет к скачкообразному переходу к другому устойчивому стационарному состоянию (режиму) вследствие влияния на общее число мест поверхности катализатора или их активность, либо по другим причинам.

Это наблюдалось, например, для реакций окисления водорода [278] и гидрирования окиси углерода на металлах [279]. Таким образом в каталитических процессах возможно возникновение более чем одного стационарного режима при изменении внешних условий. Множественность стационарных режимов зависит от определенного характера механизма процесса, необходимым условием чего, как показывает анализ [279—281], является наличие стадий взаимодействия между собой разных промежуточных соединений и неодинаковый порядок разных элементарных реакций по концентрациям промежуточных соединений.

Из изложенного очевидны условия достижения стационарных режимов. Для этого необходимо, чтобы время жизни каждого из промежуточных соединений τ^* (в том числе и наиболее долго существующего) было значительно меньше времени протекания реакции, т. е. необходимо чтобы промежуточные соединения могли многократно возникнуть и разложиться с сохранением их той же концентрации во времени. Далее существенно, чтобы это время τ^* было соизмеримо со временем τ_0 , требующимся для достижения стационарного состояния или настолько меньше его, чтобы

последнее было бы все еще значительно меньше времени протекания реакции. Наконец, суммарные скорости всех последовательных стадий (т. е. разности скоростей стадий в прямом и обратном направлениях) должны быть равны (иначе накопление промежуточных соединений в некоторых стадиях или их слишком быстрое разложение в других, нарушит стационарный режим).

Математическим оформлением этих требований являются условия Франк-Каменецкого [277]. Пусть в реакции возникают промежуточные соединения Z_1, Z_2, \dots, Z_n , концентрации которых z_1, z_2, \dots, z_n и изменения их во времени характеризуются функциями F_1, F_2, \dots, F_n [в соответствии с равенствами (IV.9)]. При выполнении условий (IV.3) и (IV.9) каждая из них должна быть равна нулю.

Эти равенства должны выполняться при некоторых определенных значениях концентраций промежуточных соединений $z_1^*, z_2^*, \dots, z_n^*$. Если обозначить

$$-\frac{\partial F_i}{\partial z_j} = f_{ij} \quad (IV.10)$$

($i = 1, 2, \dots, n$ и $j = 1, 2, \dots, n$), то первое условие Франк-Каменецкого формулируется следующим образом:

$$|(f_{ij})_{j=i}|_{z_i=z_i^*} \gg \left| \frac{d \ln z_i^*}{dt} \right| \quad (IV.11)$$

Из равенств (IV.9) и (IV.10) следует, что

$$|f_{ij}|_{t=j} = \frac{\partial}{\partial z_i} \left(\frac{dz_i}{dt} \right) \quad (IV.12)$$

а производная dz_i/dt представляет собой алгебраическую сумму скоростей стадий, в которых промежуточное соединение Z_i образуется и разлагается, причем концентрации z_i входят только в те стадии, в которых оно разлагается [что видно из выражений (IV.5)]. Поэтому часть производной (IV.12) для скоростей стадий, в которых соединение Z_i образуется, равна нулю и остается только ее слагаемое, являющееся суммой производных скоростей стадий, в которых соединение Z_i разлагается, по его концентрации (с обратным знаком). Поскольку уравнения закона действующих масс являются степенными, эти производные могут быть выражены самими скоростями стадий, деленными на соответствующую концентрацию z_i . Таким образом, производная $|f_{ij}|_{i=j}$ представляет собой обратное отношение концентрации данного промежуточного соединения к скорости его изменения, т. е. по порядку величины близка к обратному времени его жизни. Тогда из условия (IV.11) следует

$$\frac{1}{z_i} \frac{dz_i}{dt} \ll \frac{1}{z_i} \left| \sum_i r'_i \right| \quad (IV.13)$$

т. е. скорость накопления промежуточного соединения должна быть значительно меньше суммы скоростей стадий, в которых оно разлагается. Выполнение равенства (IV.3) автоматически означает и соблюдение этого условия. Так как правая часть выражения (IV.13) всегда больше обратного времени протекания реакции, то из этих рассуждений и следует, что время жизни промежуточного соединения Z_i должно быть меньше времени протекания реакции. Таким образом, первое условие Франк-Каменецкого действительно, является лишь количественным выражением физического смысла стационарности.

Если применить это условие к приведенному выше примеру, то как нетрудно видеть, оно будет всегда выполнено, а величины суммарных скоростей обеих стадий близки.

Так как в общем случае не все величины концентраций данного промежуточного соединения Z_i могут удовлетворять условиям их стационарности, то можно считать, что

$$z_i = z_i^* + \varepsilon_i \quad (\text{IV.14})$$

При значениях z_i , близких к стационарным,

$$|\varepsilon_i| \ll z_i^* \quad (\text{IV.15})$$

поэтому

$$|f_{ij}|_{t=j} \gg \frac{1}{z_i} \frac{d\varepsilon_i}{dt} \quad (\text{IV.16})$$

что и представляет второе условие Франк-Каменецкого, вытекающее из первого. Из неравенств (IV.13) и (IV.14) следует

$$\left| \frac{1}{\varepsilon_i} \frac{d\varepsilon_i}{dt} \right| \cong |f_{ij}|_{t=j} \quad (\text{IV.17})$$

или

$$\left| \frac{d\varepsilon_i}{dt} \right| < |f_{ij}|_{t=j} \quad (\text{IV.18})$$

т. е. скорость достижения стационарного состояния должна быть меньше обратного времени жизни промежуточного соединения, а время установления стационарного или близкого к нему режима по порядку величины таково же или больше времени жизни промежуточного соединения, но значительно меньше времени реакции.

Третье условие Франк-Каменецкого также следует из первых двух и выражается неравенством

$$|(f_{ij}/f_{ii})\varepsilon_i| \ll z_i^* \quad (\text{IV.19})$$

где $f_{ii} = (f_{ij})_{j=i}$, а с учетом предыдущего условия

$$|f_{ij}|z_j^* \cong |f_{ii}|z_i^* \quad (\text{IV.20})$$

откуда и вытекает требование приблизительного равенства скоростей разных последовательных стадий (каждое из произведений представляет собой скорости соответствующих стадий при их степенном выражении).

Таким образом, условия Франк-Каменецкого соответствуют физическому смыслу стационарности и могут быть использованы для проверки достижения таких режимов, оказываясь автоматически справедливыми при точном осуществлении стационарного протекания реакций. Однако в общем случае они могут выполняться лишь частично или с некоторыми оговорками, что характеризует квазистационарные режимы.

Возникает прежде всего вопрос, может ли иметь место режим, близкий к стационарному в закрытых системах. Очевидно, строго говоря, здесь стационарность невозможна, поскольку в общем случае в каждой точке системы состав реакционной системы в данный момент времени будет отличаться от состава в другой момент времени (если только система не находится в равновесии или в отсутствие взаимодействия компонентов). Однако в закрытых системах реакция может протекать квазистационарно, если изменения концентраций промежуточных соединений в ходе процесса таковы, что в каждый момент времени будут отвечать условиям стационарности по отношению к также изменяющимся концентрациям компонентов реакции. Другими словами, здесь осуществится квазистационарный режим, если временной разрез системы будет соответствовать стационарным соотношениям мгновенных концентраций промежуточных соединений и компонентов реакции. При этом, очевидно, также должна иметь место стыковка стадий с равенством их суммарных скоростей в каждый момент времени. Проверка выполнения такого режима часто затруднительна, в частности в виду возможных изменений активности катализаторов в ходе реакции. Здесь также может быть использован анализ с помощью условий Франк-Каменецкого. Для реакций изотопного обмена задача облегчается тем, что в стационарных условиях независимо от механизма обмена зависимость скорости его от времени должна описываться уравнением первого порядка [282]. Для таких реакций выполнение этой кинетической зависимости может свидетельствовать о реализации квазистационарного режима.

Так как в реакции может возникать ряд промежуточных соединений, обязательно, чтобы все они удовлетворяли условиям стационарности и оказывались боденштейновскими продуктами. Поэтому Семенов [89] распространил на такой квазистационарный режим метод Боденштейна, введя важное упрощение. Оно заключается в том, что условия стационарности применяются только к боденштейновским продуктам, чем снижается число дифференциальных уравнений в системе с сохранением их для небоденштейновских продуктов [для которых равенство (IV.3) не выполняется].

В этом случае возникает квазистационарный режим за счет того, что часть образующихся промежуточных продуктов удовлетворяет условию стационарности (возможно, в каждый момент времени в закрытой системе), а другая часть промежуточных

соединений в силу большей продолжительности жизни такому условию не удовлетворяет, и для учета их изменений необходимо интегрирование соответствующих им уравнений. Образование небоденштейновских продуктов здесь также может влиять на концентрации других промежуточных соединений, однако квазистационарность будет сохраняться благодаря выполнению условий стационарности для части промежуточных соединений в каждый момент времени.

Условия Франк-Каменецкого фактически и служат для выяснения, являются ли данные промежуточные соединения боденштейновскими продуктами, т. е. являются средством анализа квазистационарных режимов. Такое квазистационарное протекание реакции возможно и в открытых системах, когда возникают некоторые долгоживущие продукты, например, на поверхности катализатора, влияющие на концентрации свободных мест поверхности и других образующихся промежуточных соединений.

Таким образом, в общем случае возможны следующие причины отклонений от стационарности с возникновением квазистационарных или нестационарных режимов.

1. Накопление продуктов реакции и уменьшение концентраций исходных веществ в закрытой системе с соответствующими непрерывными изменениями концентраций промежуточных соединений.

2. Резкие изменения концентраций одних промежуточных соединений при относительно небольших изменениях концентраций других промежуточных соединений (например, автокаталитический характер реакции, разветвленные цепные реакции).

3. Постепенное уменьшение концентрации некоторых промежуточных соединений в виду выхода их из сферы реакции (например, вследствие блокирования активных участков поверхности).

4. Отклонения концентраций промежуточных соединений от постоянного их значения вследствие побочных воздействий и взаимодействий (спекания поверхности, воздействие на нее реакционной смеси, отравление и т. д.) или изменений внешних условий без достижения квазистационарных режимов.

Одной из причин отклонений от стационарности с возможным возникновением квазистационарных режимов является коксообразование в ходе каталитической реакции, приводящее к образованию долгоживущих промежуточных соединений, превращающихся в продукты, блокирующие часть каталитической поверхности. Так, для приведенного выше примера, если в ходе процесса имеет место образование кокса, то следует рассматривать некоторые дополнительные стадии расходования на него промежуточных соединений. Тогда уже условие (IV.3) не будет соблюдаться для всех промежуточных соединений и возникнет необходимость в дополнительной информации, например, о за-

кономерностях стадий, приводящих к образованию кокса, а если еще имеет место регенерация поверхности, то и к его исчезновению.

Проверка достижения квазистационарного режима в ходе дегидрирования бутана при непрерывном снижении активности катализатора вследствие коксообразования была осуществлена в работе Тимошенко [284]. Он для анализа выполнимости первого условия Франк-Каменецкого использовал адсорбционные и кинетические данные для алюмохромового катализатора и оценил величину $d \ln z_1 / dt$. В условиях опытов она оказалась приблизительно равной $10^{-4} / z_1 \text{ мин}^{-1}$ (в качестве z_1 рассматривается покрытие поверхности катализатора бутаном). С другой стороны, приближенная оценка величины $f_{ii} = (-d^2 \ln z_1 / dz_1^2 dt)$ привела к значению $10^{-2} / z_1 \text{ мин}^{-1}$, а следовательно неравенство (IV.11) было выполнено. Оценка времени, требуемого для установления квазистационарного режима дала значение $\tau_0 \approx 0,001 \div 1 \text{ мин}$, тогда как время протекания реакции было значительно большим. Следовательно, и второе неравенство Франк-Каменецкого здесь было реализовано.

При исследовании кинетических закономерностей реакций в квазистационарных режимах, строго говоря, всегда необходима проверка того, что они в изученных условиях действительно достигаются.

Общие условия достижения квазистационарного режима в реакторе идеального смешения были рассмотрены в работе [285]. Математическому анализу вопросов, связанных с квазистационарным протеканием реакций, посвящен ряд исследований, например [286, 287].

Таким образом, стационарное протекание реакции возможно в открытых системах при неизменности значений внешних параметров процесса и сохранении постоянства активности катализатора. Квазистационарные режимы могут реализоваться как в открытых, так и в закрытых системах. При стационарном режиме количественные закономерности процесса, наблюдаемые за определенный отрезок времени будут сохраняться и в дальнейшем. Наблюдение за реакцией в квазистационарном режиме в принципе позволяет предсказать ее количественные закономерности и в последующие промежутки времени, если кинетика и механизм при этом не изменяются (например, за счет влияния приближения к равновесию или нарушений квазистационарности вследствие воздействия других факторов).

Изменение параметров процесса (температуры, давления и т. п.) с переходом к другим постоянным их значениям должно приводить к установлению новых стационарных или квазистационарных режимов вместо ранее реализованных, для чего требуется некоторое время, величина которого ограничивается условиями Франк-Каменецкого. Общий характер закономерностей при этом также не должен изменяться, если кинетика и механизм процесса остаются неизменными.

Изложенное показывает важность и необходимость анализа и контроля сохранения стационарности или квазистационарности при изучении закономерностей каталитических процессов.

4. СООТНОШЕНИЕ СКОРОСТЕЙ СТАДИЙ

Из предыдущего изложения следует, что протекание реакции в стационарном или квазистационарном режимах возможно лишь при определенных соотношениях скоростей стадий, обеспечивающих стационарность концентраций промежуточных соединений. Это условие требует, чтобы суммарные скорости различных последовательных стадий, т. е. разности скоростей их в прямом и обратном направлениях были приблизительно одинаковы (см. следующую гл.):

$$r_1 - r_{-1} = r_2 - r_{-2} = \dots = r_s - r_{-s} \quad (\text{IV.21})$$

В точке равновесия согласно принципу микроскопической обратимости все процессы взаимно уравновешиваются и для любой стадии имеем

$$(r_s/r_{-s})_e = 1 \quad (\text{IV.22})$$

т. е. во всех стадиях соотношение скоростей их в прямом и обратном направлениях одно и то же:

$$r_1 - r_{-1} = r_2 - r_{-2} = \dots = r_s - r_{-s} = 0 \quad (\text{IV.23})$$

Химическое равновесие процесса в целом означает достижение равновесия в каждой из стадий. Процесс не может быть в равновесии, если хотя бы одна из стадий неравновесна. Равным образом, при необратимости хотя бы одной стадии весь процесс необратим.

Выполнение условия (IV.21) в отсутствие равновесия не требует одинаковости соотношения скоростей стадий в прямом и обратном направлениях, причем степень удаления от равновесия в разных стадиях может оказаться различной.

Для иллюстрации вновь рассмотрим простейшую реакцию $A = B$, идущую через последовательность стадий (IV.4). Константы равновесия обеих стадий K_1 и K_2 отвечают соотношениям

$$K_1 = (z_1/az)_e \quad (\text{IV.24})$$

$$K_2 = (bz/z_1)_e \quad (\text{IV.25})$$

В отсутствие равновесия для первой стадии $a > a_e$; $z > z_e$ и $z_1 < (z_1)_e$, поэтому $(z_1/az) < K_1$ и $r_1 > r_{-1}$. Для второй стадии, если $bz < (bz)_e$, не исключено, что снижение величин bz и z_1 по сравнению с равновесными компенсируется и тогда

$$(bz/z_1) \approx K_2 \quad (\text{IV.26})$$

т. е. концентрации продуктов этой стадии окажутся равновесными относительно концентраций исходных веществ. При этом будет

$$r_2 \approx r_{-2} \quad (\text{IV.27})$$

а следовательно, при неравновесности первой стадии вторая стадия останется практически равновесной, хотя $r_1/r_{-1} \neq r_2/r_{-2}$. Такие соотношения будут возможны, очевидно, если они не противоречат условию (IV.21):

$$r_1 - r_{-1} = r_2 - r_{-2} \quad (\text{IV.28})$$

т. е.

$$r_1 \left(1 - \frac{r_{-1}}{r_1}\right) = r_2 \left(1 - \frac{r_{-2}}{r_2}\right) \quad (\text{IV.29})$$

При $r_2 \gg r_1$ имеем $r_{-2}/r_2 \approx 1$ и $r_{-1}/r_1 \ll r_{-2}/r_2$, а также $r_{-2} \gg r_{-1}$ и $r_{-1} < r_1$. Следовательно, соотношения скоростей стадий в прямом и обратном направлениях здесь будут резко различаться. Зададимся числовыми значениями констант скоростей этих стадий, приняв, что при данной температуре $k_1 = 1 \text{ с}^{-1}$, $k_{-1} = 2 \text{ с}^{-1}$ и $k_2 = k_{-2} = 10^4 \text{ с}^{-1}$ (концентрации z для простоты полагаем очень большими и практически неизменяющимися в ходе реакции, поэтому они включены в величины констант скоростей стадий). Эти значения соответствуют константам равновесия стадий $K_1 = 0,5$; $K_2 = 1$ и всей реакции $K = 0,5$. Пусть исходное количество А равно 1 моль. При равновесии, очевидно, вступит во взаимодействие 0,33 моль А с образованием 0,33 моль В и 0,33 моль промежуточного соединения Z_1 . Если же в реакцию вступит только 0,1 моль А, то остается его 0,9 моль и возникнет 0,1 моль Z_1 . Следовательно, в первой стадии достигается лишь 30% от равновесия и соотношение скоростей ее в прямом и обратном направлениях r_{-1}/r_1 составит $(2 \cdot 0,1/1 \cdot 0,9) = 0,22$ при разности $r_1 - r_{-1} = 1 \cdot 0,9 - 2 \cdot 0,1 = 0,7 \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$. Как видно, стадия 1 здесь достаточно удалена от равновесия. В стадии 2 имеем $r_2 = 10^4 \times 0,1 \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$ и условие по-прежнему $r_2 - r_{-2} = 0,7 \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$, откуда следует $b = 0,09993 \approx 0,1 \text{ моль}$. Тогда $r_{-2} = 10^4 \cdot 0,09993 \approx 10^3 \text{ моль} \cdot \text{с}^{-1}$ и $r_{-2}/r_2 \approx 1$. В отличие от стадии 1 здесь практически сохраняется равновесие, концентрация продукта ее отличается от равновесной по отношению к исходному веществу этой стадии всего на 0,07%, несмотря на выполнение условия равенства суммарных скоростей стадий.

Таким образом, в ходе реакции, несмотря на то, что она далека от равновесия, возможно сохранение практически равновесных соотношений в некоторых из ее стадий. Такие стадии называют быстрыми, для них

$$r_s/r_{-s} \approx 1 \quad (\text{IV.30})$$

хотя в стационарном режиме сохраняется условие (IV.21). Другие стадии, в которых равновесные соотношения при этом не реализуются, называют медленными. Для них всегда

$$r_s/r_{-s} > 1 \quad (\text{IV.31})$$

или

$$r_s/r_{-s} \gg 1 \quad (\text{IV.32})$$

Из условия (IV.21):

$$(r_s - r_{-s})_б = (r_s - r_{-s})_м \quad (IV.33)$$

(индексы «б» и «м» характеризуют, соответственно, быстрые и медленные стадии) следует

$$\begin{aligned} (r_s)_м &\ll (r_s)_б \\ (r_s)_м &\ll (r_{-s})_б \\ (r_{-s})_м &\ll (r_{-s})_б \end{aligned} \quad (IV.34)$$

причем суммарные скорости стадий $r_s - r_{-s}$ значительно меньше скоростей быстрых стадий в каждом из направлений:

$$\begin{aligned} r_s - r_{-s} &\ll (r_s)_б \\ r_s - r_{-s} &\ll (r_{-s})_б \end{aligned} \quad (IV.35)$$

но сравнимы со скоростями медленных стадий:

$$\begin{aligned} r_s - r_{-s} &\approx (r_s)_м \\ r_s - r_{-s} &\approx (r_{-s})_м \end{aligned} \quad (IV.36)$$

последнее — если не реализуется случай:

$$(r_s)_м \gg (r_{-s})_м \quad (IV.37)$$

Как видно, наличие медленных и быстрых стадий обусловлено различиями соотношений скоростей их в прямом и обратном направлениях при сохранении равенства их суммарных величин. Неравенства (IV. 34) оправдывают именование стадий медленными и быстрыми, несмотря на парадокс, заключающийся в фактическом равенстве суммарных скоростей медленных и быстрых стадий.

При реализации неравенства (IV.35) или когда в медленной стадии

$$r_{-s} \approx 0 \quad (IV.38)$$

эта стадия оказывается практически необратимой и скорость ее в прямом направлении будет соответствовать разности скоростей других стадий в обоих направлениях, т. е. достаточно мала.

Не исключен также случай, когда равенство (IV.38) выполняется для стадий, идущих в прямом направлении очень быстро. Такие стадии, хотя и не удовлетворяют условию (IV.21), но могут служить «мостиками», связывающими рассмотренные выше последовательные стадии, не отвечая данной классификации. Действительно, они не могут считаться быстрыми, так как не являются равновесными, но и не медленными, поскольку скорости их в прямом направлении достаточно велики. Их называют «мгновенными» [288]. Примером мгновенных стадий является переход кислорода, адсорбированного на серебре, из молекулярной формы в атомную [104]. Другим примером мгновенной стадии в каталитическом процессе может служить быстрая диффузия реагентов к катализатору в условиях кинетической области. Естественно,

что при наличии химических мгновенных стадий весь процесс в целом также необратим. Снаговский и Островский [190] отмечают характерную особенность мгновенных стадий (называемых авторами «быстрыми неравновесными»). Она заключается в том, что при анализе механизма процесса в уравнениях, которые вытекают из баланса скоростей стадий [типа уравнений (IV.21)] и баланса промежуточных соединений [типа уравнений (IV.6)] можно пренебречь концентрациями промежуточных соединений, превращающихся в мгновенных стадиях, когда нет других превращений данных промежуточных соединений.

Если реакция протекает только через одну медленную стадию при наличии одной или нескольких быстрых стадий, то такую стадию называют лимитирующей (скорость ее в дальнейшем будем обозначать r_L и r_{-L}). Смысл этого термина заключается в том, что скорость процесса в целом фактически определяется скоростью лимитирующей стадии, так как ей по порядку величины равны суммарные скорости всех стадий (кроме мгновенных)

$$r_s - r_{-s} \approx r_L \quad (\text{IV.39})$$

Закономерности процесса здесь также должны определяться закономерностями лимитирующей стадии, так как механизм установления равновесия в быстрых стадиях не существен (именно благодаря равновесности последних). Это не противоречит тому, что скорость процесса в целом может быть количественно выражена суммарной скоростью любой из последовательных стадий.

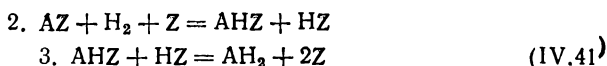
При наличии лимитирующей стадии изменение скоростей других стадий до некоторого предела, в принципе, может не изменять скорость всего процесса, чем и оправдывается название «лимитирующая стадия». Вагнер [289] вводит в связи с этим понятие «максимально возможной скорости стадии», считая лимитирующей такую стадию, скорость которой, наименьшая из максимально возможных, равна скорости реакции при практической равновесности всех других стадий. Однако, если изменение скоростей быстрой стадии в прямом и обратном направлениях приведет к существенному изменению разности этих величин [хотя и сохранятся неравенства (IV.35)], это может привести и к изменению скорости лимитирующей стадии. Изменения скоростей быстрых стадий, даже при сохранении равновесности и разности этих величин в обоих направлениях, если при этом изменятся концентрации промежуточных соединений (например, степени покрытия поверхности катализатора), также могут влиять на скорость лимитирующей стадии.

Протекание реакции через быстрые стадии позволяет в случае необходимости объединять их, упрощая стадийные схемы. Такое упрощение будет справедливым только для быстрых стадий, именно в силу несущественности механизма достижения равновесий и возможности их сложения. В самом деле, если мы имеем, например,

реакцию гидрирования $A + H_2 = AH_2$, идущую через медленную стадию



и быстрые стадии



константы равновесия которых соответственно K_2 и K_3 , то стадии 2 и 3 могут быть без ущерба для их рассмотрения объединены в одну стадию (покрытия HZ и ANZ условимся считать здесь малыми и нас не интересующими):



Константа равновесия ее выразится произведением $K' = K_2 K_3$. Объединение медленных стадий недопустимо, так как структура активированных комплексов в них весьма существенна для понижения механизма всего процесса. Ясно, что изменение энергии Гиббса ΔG в быстрых стадиях близко к нулю, в силу их равновесности, а все изменения ΔG для данного процесса сосредоточиваются в медленных стадиях.

Равновесия реакций, устанавливающиеся в быстрых стадиях между одними веществами в поверхностном слое катализатора и другими веществами, находящимися в объемной (газовой или жидкой) фазе, названы адсорбционно-химическими равновесиями [179]. В гетерогенном катализе роль таких веществ в поверхностном слое выполняют промежуточные поверхностные соединения, возникающие в некоторых стадиях.

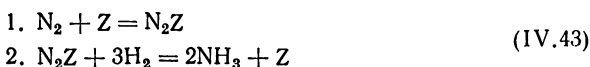
Равновесность быстрых стадий представляет удобную возможность вычислений концентраций промежуточных соединений, участвующих в медленных стадиях. Если промежуточное соединение вступает во взаимодействие в медленной стадии, возникнув в предшествующей ей быстрой стадии, то концентрация этого соединения может быть выражена равновесием его с остальными компонентами, участвующими в данной быстрой стадии. Аналогично, концентрация промежуточных соединений, вступающих во взаимодействие в лимитирующей стадии, связана равновесием с компонентами предшествующих ей быстрых стадий вплоть до исходных реагирующих веществ (равновесия могут складываться). Таким образом, концентрация промежуточных соединений, возникающих в лимитирующей стадии, связана равновесными соотношениями с концентрациями компонентов, участвующих и образующихся в последующих стадиях. Другими словами, промежуточные соединения, вступающие в лимитирующую стадию, находятся в равновесии с предшествующими ей веществами, а образующиеся в ней — с компонентами последующих быстрых стадий.

Таким образом, в кинетическом анализе мы имеем дело с кинетикой медленных стадий и термодинамикой быстрых стадий. Механизм достижения равновесия в последних, т. е. их детальные

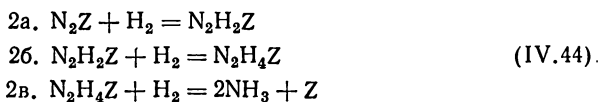
закономерности, термодинамику не интересуют, хотя она и дает возможность нахождения концентраций промежуточных соединений, участвующих в таких стадиях.

При изменении условий процессов, например при значительном удалении от равновесия, соотношение скоростей стадий может изменяться, некоторые быстрые стадии становятся медленными, а также не исключено возникновение новых стадий вследствие изменения механизма процесса.

Иллюстрацией изложенных соотношений является стадийный механизм реакции синтеза аммиака. При не очень большом удалении от равновесия реакция на железе и других металлических катализаторах протекает по схеме [162]:



где первая стадия является лимитирующей, а вторая — быстрой, возможно, складывающейся из нескольких быстрых стадий, например



Концентрации промежуточных соединений $\text{N}_2\text{H}_2\text{Z}$ и $\text{N}_2\text{H}_4\text{Z}$, образующихся и разлагающихся в быстрых стадиях, малы и не влияют на концентрацию N_2Z , возникающего в медленной стадии, следовательно стадии (IV.44) могут быть объединены в одну быструю стадию 2. Поэтому концентрация промежуточных поверхностных соединений азота, возникающих в лимитирующей стадии и превращающихся в последующей быстрой стадии, связана с текущими концентрациями водорода и аммиака равновесным соотношением

$$\frac{[\text{N}_2\text{Z}]}{[\text{Z}]} = K_2^{-1} \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{H}_2]^3} \quad (\text{IV.45})$$

[где K_2 — константа равновесия стадии 2 схемы (IV.43)]. Входящие в это выражение концентрации $[\text{N}_2\text{Z}]$ и $[\text{Z}]$ отвечают некоторой термодинамической величине летучести адсорбированного слоя азота p_{N_2} , не равной его парциальному давлению в газовой фазе P_{N_2} (так как стадия 1 неравновесна), а некоторому другому парциальному давлению, при котором N_2Z находится в равновесии с газовой фазой. Эта величина и характеризует количество азота на поверхности катализатора. Как видно

$$[\text{N}_2\text{Z}]/[\text{Z}] = p_{\text{N}_2} K_1 \quad (\text{IV.46})$$

откуда

$$p_{\text{N}_2} = K^{-1} [\text{NH}_3]^2 / [\text{H}_2]^3 \quad (\text{IV.47})$$

где K_1 — константа равновесия стадии 1 и $K = K_1 K_2$ — константа равновесия реакции.

Как видно, количество азота на катализаторе, характеризующее летучестью поверхностного слоя, хотя и возникающего в медленной стадии, определяется соотношением текущих концентраций водорода и аммиака в последующей равновесной стадии.

При дальнейшем удалении от равновесия реакции с уменьшением концентрации образующегося аммиака стадия 2 перестает быть равновесной в целом и возникает новая медленная стадия 2а схемы (IV.44) с последующими быстрыми стадиями 2б и 2в [290]. Здесь равновесные соотношения характеризуют уже концентрацию не промежуточного соединения N_2Z , а продуктов его превращений, т. е. N_2H_2Z и N_2H_4Z .

Рассмотрим вопрос о возможных изменениях соотношений скоростей стадий при варьировании условий процесса. Если реакция обращена, осуществляясь в тех же условиях и при тех же концентрациях продуктов, что и при образовании их в прямом направлении, то, очевидно, соотношение скоростей стадий не должно измениться. Это следует из принципа микроскопической обратимости и может быть проиллюстрировано реакцией $A_1 + A_2 = A'_1 + A'_2$, идущей через стадии

1. $A_1 = Z_1$
 2. $Z_1 + A_2 = Z_2 + A'_1$
 3. $Z_2 = A'_2$
- (IV.48)

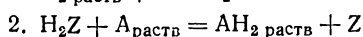
из которых первая лимитирующая. Так как вещества A'_1 и A'_2 образуются в равновесных стадиях, при обращении реакции возникнет Z_2 в той же концентрации, что и в прямой реакции. Поэтому стадии 3 и 2 в обратном направлении будут протекать практически с такой же скоростью, как и в прямом направлении, т. е. останутся быстрыми. В стадии 1 в обратном направлении вступит во взаимодействие промежуточное соединение Z_1 , концентрация которого не превысит образующуюся в прямой реакции. Следовательно, скорость стадии 1 в обратном направлении будет меньше, чем в прямом, а потому эта стадия останется лимитирующей. Таким образом, обращение реакций в тех же условиях не должно приводить к изменениям соотношений скоростей стадий. При варьировании условий возможно его обращение.

Так, рассмотрим двухстадийную реакцию, температурные коэффициенты стадий которой в прямом и обратном направлениях: $\rho_1 = 2,25$; $\rho_{-1} = 2,80$; $\rho_2 = 1,40$ и $\rho_{-2} = 1,10$ (температурный коэффициент показывает, во сколько раз возрастает скорость реакции при повышении температуры на 10°C). При температуре T соотношение скоростей стадий таково, что $(r_{-1}/r_1)_T = 1/100$; $r_2 \approx r_{-2}$ и $r_2/r_1 \approx 100$, т. е. стадия 1 — медленная и стадия 2 — быстрая. Из значений температурных коэффициентов получаем при $T + 200$ величины скоростей: $(r_1)_{T+200} \approx 10^7 (r_1)_T$; $(r_{-1})_{T+200} \approx 10^9 (r_{-1})_T$, причем $(r_1/r_2)_{T+200} = 0,01 (2,25/1,40)^{20} = 100$; $(r_2)_{T+200} = 800 (r_2)_T$ и $(r_{-2})_{T+200} = 8 (r_{-2})_T$. Следовательно, $(r_1)_{T+200} \approx$

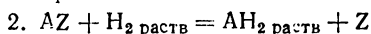
$\approx (r_{-1})_{T+200}$, а $(r_2)_{T+200} \gg (r_{-2})_{T+200}$ и $(r_1)_{T+200} \gg (r_2)_{T+200}$, т. е. стадия 1 станет быстрой, а стадия 2 — медленной с обращением первоначального их соотношения. Аналогичная ситуация может возникнуть и при изменении давления P . Если $r_1 \propto \propto P$, а $r_{-1} \propto P^2$ и при атмосферном давлении $r_1/r_{-1} = 100$, то при возрастании P в 100 раз скорости стадии в обоих направлениях сравняются и она из медленной превратится в быструю. Поэтому всегда следует учитывать возможность изменений соотношений скоростей стадий при варьировании условий процесса и быть осторожными при попытках экстраполяции вне изученного интервала.

Как указывалось в предыдущей главе, при температурах выше 100 °С на никелевом катализаторе лимитирующей стадией гидрирования циклогексена является его адсорбция [161]. Трудно ожидать, чтобы при снижении температуры эта стадия стала быстрой, так как тогда скорости адсорбции и десорбции должны были бы уравниваться, а энергия активации скорости десорбции всегда больше, чем скорости адсорбции. Поэтому предположение, делаемое в работе [160] о лимитирующей стадии реакции при низких температурах — поверхностном взаимодействии компонентов, автоматически подразумевающее равновесность адсорбционной стадии, здесь вряд ли справедливо.

Другим примером может быть соотношение скоростей стадий реакций жидкофазного гидрирования $A + H_2 = AH_2$, рассмотренное автором [117, 291]. Возможными простейшими схемами реакции будут



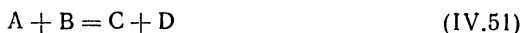
и



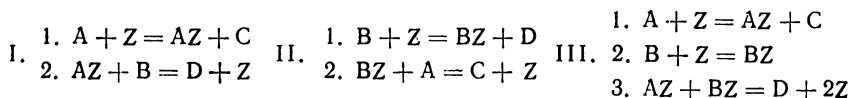
(вместо H_2Z возможно образование поверхностного соединения HZ). В этих схемах стадия 1 всегда экзотермична, стадия 2 может быть и эндотермичной (что менее вероятно), но абсолютная величина ее теплового эффекта должна быть меньше, чем эффекта первой стадии, так как суммарный тепловой эффект всегда положителен. При неизменности механизма процесса и лимитирующей первой стадии с повышением температуры она может стать быстрой (энергия активации ее в обратном направлении всегда больше, чем в прямом), если скорости уравниваются, либо остается медленной. Стадия 2 тогда сохранится также быстрой (при экзотермичности ее), либо станет медленной при ее эндотермичности (в этом случае скорость стадии в обратном направлении возрастет меньше, чем в прямом, так как энергия активации в обратном направлении будет меньше). Таким образом, повышение температуры здесь может привести либо к сохранению того

же соотношения скоростей стадий, либо к его обращению или же равновесию. При снижении температуры возможно также либо сохранение того же соотношения, либо при экзотермичности стадии 2 обе стадии станут медленными. Если же медленной является вторая стадия, то при эндотермичности ее, с повышением температуры соотношение скоростей стадий не изменится, а при экзотермичности возможно достижение равновесия. Снижение температуры также может привести к протеканию реакции через обе медленные стадии.

Суждение о реализации некоторых стадий и соотношении их скоростей в данной реакции может быть сделано при сопоставлении со скоростью другой реакции, где участвует то же вещество. Так, пусть мы имеем реакцию



которая может протекать по какой-нибудь из следующих схем:



Сопоставим скорость ее со скоростью реакции



заведомо протекающей через стадию 1 схем I и III. Если действительно реакция (IV.51) осуществляется через такую стадию, то в одинаковых стационарных условиях при близости концентраций AZ скорости обеих реакций должны быть близки. Если реакция (IV.52) при разных, достаточно широко варьируемых концентрациях AZ протекает все-таки с меньшей скоростью, чем реакция (IV.51), то общая стадия у обеих реакций отсутствует и для реакции (IV.51) более вероятна, по-видимому, схема II. Если же скорость реакции (IV.52) оказывается большей и в ней достигается равновесие, то предполагаемая стадия либо отсутствует, либо не может быть медленной.

Такой подход был использован [205, 208, 292, 293] для суждения о роли стадий адсорбции и десорбции водорода при гидрировании этилена, бензола, дегидрировании циклогексана и изопропанола на никелевых и хромовых катализаторах. С этой целью была выбрана реакция пара-орто-конверсии водорода $p\text{-H}_2 = o\text{-H}_2$, протекающая в тех же условиях при высоких температурах заведомо через адсорбцию и десорбцию водорода. В ней достигалось равновесие, что исключало возможность медленных адсорбционных и десорбционных стадий в изученных реакциях.

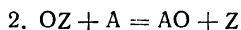
Сопоставление скоростей реакций окисления со скоростями окисления и восстановления поверхности катализатора при том же стационарном ее состоянии [257] может указать на реализацию в данных условиях окислительно-восстановительных механизмов или исключить их. Так, было показано [257, 259, 294—296], что

скорости отдельных стадий взаимодействия с поверхностным слоем близки к скорости суммарной реакции окисления водорода на ряде металлов и окислов. Аналогичный результат был получен и для многих других окислительных реакций [257, 297]. В других же случаях меньшая скорость окисления и восстановления катализаторов, чем изучаемых реакций, позволяла сделать вывод о реализации в данных условиях механизмов, отличных от окислительно-восстановительных.

Здесь могут быть эффективно использованы реакции переноса изотопной метки. Пусть мы имеем реакцию с участием молекул, содержащих меченые атомы



протекающую через стадии



Если пренебречь изотопными эффектами, скорость каждой из стадий в прямом направлении должна быть равной скорости другой стадии в обратном направлении. Поэтому обе стадии равновесны, и концентрации $[OZ]/[Z]$ должны определяться соотношением концентраций других компонентов, т. е. $[A^*]/[AO^*]$. Следовательно, при таком же соотношении концентраций скорость реакции



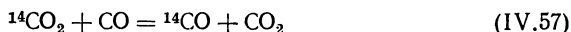
если она осуществляется также через стадию 1 схемы (IV.54), должна быть близка к скорости реакции (IV.53). Совпадение скоростей потому укажет на осуществление реакции (IV.55) через стадию 1 схемы (IV.54).

Таким путем были сопоставлены, например, реакции конверсии окиси углерода водяным паром $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ и изотопного обмена $CO + C^{18}OO = C^{18}O + CO_2$ на окисножелезных катализаторах [261] и показано протекание их через общую стадию



где $(O)Z$ — кислород поверхностного слоя катализатора.

Подобный подход был применен затем Грабке [298], использовавшем реакцию



на железе для выявления медленной стадии его декарбидирования смесями $CO + CO_2$. Было показано равенство скоростей обоих процессов, откуда сделан вывод о медленной стадии (IV.56) в обратном направлении.

Парравано [299] рассмотрел в общем виде возможности сопоставления со скоростями реакций переноса изотопной метки,

применив его для анализа кинетических закономерностей взаимодействия кислорода и окиси углерода с дефектами поверхности разных окисных катализаторов.

Хэппел с сотр. [300, 301] также использовал перенос изотопной метки для измерения скоростей отдельных стадий в стационарном состоянии. Для окисления окиси углерода на гопкалите были найдены величины скоростей стадий, их соотношения в прямом и обратном направлениях, а также стационарные концентрации промежуточных соединений [301].

Таким образом, стационарное протекание реакций не только накладывает определенные ограничения на соотношения скоростей стадий, но и позволяет судить о них на основе сопоставления скоростей разных реакций. В заключение следует отметить, что необходимость равенства суммарных скоростей стадий в стационарном режиме относится к последовательно протекающим стадиям, где промежуточные соединения, возникая в одних стадиях, разлагаются или превращаются в последующих. Если же в процессе возникают и параллельные стадии, то условие несколько изменяется. Вернемся вновь к реакции (IV.51), представив ее протекающей через стадии



Здесь промежуточное соединение, образующееся в стадии 1, расходуется одновременно в двух параллельных стадиях 2 и 3. Скорости всех этих стадий не могут быть равны, так как тогда концентрация AZ не могла бы быть стационарной. Поэтому здесь условием стационарности будет равенство

$$r_1 - r_{-1} = (r_2 - r_{-2}) + (r_3 - r_{-3}) \quad (IV.59)$$

Аналогичная ситуация возникает, если данное промежуточное соединение превращается далее одновременно более, чем в одной реакции. Это будет рассмотрено в следующей главе.

В реакции (IV.51) может также возникнуть параллельная стадия, например в схеме I — стадия



приводящая к блокированию части поверхности с возможным, однако, сохранением квазистационарности процесса (см. выше). Последнее возможно, если стационарное состояние успевает устанавливаться для каждого, хотя и изменяющегося, соотношения $[AZ]/[Z]$. Если в реакции достигалось равновесие, то при наличии стадии (IV.60) оно будет непрерывно сдвигаться за счет уменьшения количеств соответствующих компонентов, хотя равновесные соотношения между ними могут до определенного времени сохра-

няться. Квазистационарность процесса будет зависеть от выполнения равенства

$$r_1 - r_{-1} - (r_2 - r_{-2}) = nr_3 \quad (\text{IV.61})$$

т. е. успевают ли величины r_1 и r_2 подстраиваться к r_3 .

* * *

Проведенное в этой главе рассмотрение показывает, насколько существенны вопросы, связанные со стационарностью процессов для закономерностей их стадийности. При этом нам хотелось особенно подчеркнуть «парадокс медленных стадий», заключающийся в том, что на самом деле в стационарных режимах суммарные скорости всех обратимых стадий должны быть одинаковы, а медленность стадий проявляется лишь в величинах скоростей их элементарных реакций в каждом из направлений. Это представляется важным потому, что в литературе часто возникает путаница в столь важной проблеме.

При нарушении стационарности могут возникать совершенно новые закономерности, связанные с возможным коренным изменением роли и значения разных стадий, соотношений их скоростей и переходом к другим механизмам. Ввиду того, что такие нестационарные режимы сулят большие перспективы, в последнее время на них обращается усиленное внимание и интенсивно начала развиваться фактически новая область — нестационарная кинетика. Развитие ее в гетерогенном катализе пока что в основном ограничивается накоплением новой интересной информации, которая еще нуждается во всестороннем анализе, хотя и имеются уже определенные достижения, особенно в математической трактовке явлений. Этих вопросов мы еще коснемся в дальнейшем.

V. ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ И ЕЕ ПРИЛОЖЕНИЕ К КАТАЛИЗУ

Теория сложных реакций, начало которой было положено уже упоминавшимися работами Боденштейна, Семенова, Франк-Каменецкого, Христиансена [89, 118, 276, 277] и Баландина [302], в последнее время значительно расширилась, особенно благодаря представлениям, развитым Гориути [303, 304] и Темкиным [305—309]. Отправной точкой этих представлений является предположение о стационарности или квазистационарности реакций, хотя некоторые положения могут быть распространены и на нестационарные режимы. Здесь мы кратко рассмотрим основные понятия и выводы теории сложных реакций, возникшие на современном этапе, необходимые для трактовки кинетических закономерностей.

1. СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

В предыдущих главах мы считали элементарными, т. е. простыми, реакции, протекающие только через одну элементарную химическую стадию, исчерпывающую собой все химическое превращение в данной системе. Естественно считать сложными реакции, состоящие из более чем одной элементарной химической стадии, и тогда все стадийные реакции могут трактоваться как сложные. Такое понимание оправдывается тем, что для всякой, даже простейшей реакции, в которой возникают промежуточные соединения (что является признаком стадийности), возможно участие их в разных сочетаниях стадий, что позволяет (одновременно или при переходе от одних условий процесса к другим) в принципе осуществляться различным путем химического превращения. Так, в одной из самых простых реакций — пара-орто-конверсии водорода



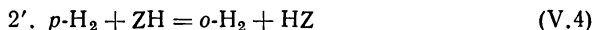
возникают промежуточные соединения



которые могут превращаться дальше разными путями — непосредственно через десорбцию



(механизм Бонхоффера—Фаркаса [310]) или через взаимодействие с молекулярным водородом, с их регенерацией (механизм Или—Ридила [65, 71]):



возможно, через стадии образования и разложения промежуточного комплекса $\text{H} \cdots \text{H}$.



Как видно, здесь имеют место разные пути химического превращения благодаря участию образующегося промежуточного соединения в различных стадиях, хотя в результате и получаются одни и те же продукты реакции (возможно, через возникновение новых промежуточных соединений). Не исключено превращение данного исходного вещества и возникающих промежуточных соединений в разные продукты, в том числе через промежуточное образование и разложение других промежуточных соединений. Простейшим примером здесь может быть взаимодействие водорода с ацетиленовыми углеводородами, ведущее к образованию олефинов или насыщенных углеводородов:



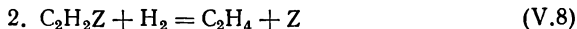
и



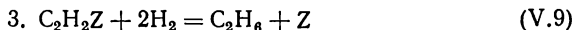
если оно идет через стадию



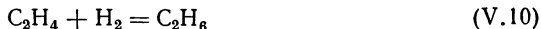
а затем



и



(действительный механизм образования этих продуктов может быть более сложным). В системе, содержащей вещества C_2H_2 ; H_2 ; C_2H_4 и C_2H_6 возможно и взаимодействие

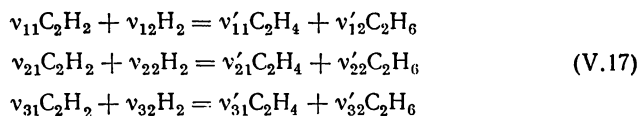


однако реакции (V.5), (V.6) и (V.10) не будут независимы, поскольку каждая из них может быть получена линейной комбинацией двух других [например, уравнение реакции (V.10) — вычитанием (V.5) из (V.6)].

Очевидно, нет необходимости учитывать все линейные комбинации реакций заданных веществ, так как их может быть бесчисленное множество [311]. Для данной совокупности реакций добавление к ней какой-либо их линейной комбинации не привносит новых изменений и новой информации, так как такая комбинация опишет лишь те же изменения концентраций реагирующих и образующихся веществ, которые и так предусмотрены исходной си-

т. е. условие линейной независимости стехиометрических коэффициентов не будет выполнено и одна из реакций окажется лишней.

Рассмотрим в связи с этим систему реакций (V.5), (V.6) и (V.10), написав их в общем виде, соответственно:



причем $v_{11} = 1$; $v_{12} = 1$; $v'_{11} = 1$ и $v'_{12} = 0$; $v_{21} = 1$; $v_{22} = 2$; $v'_{21} = 0$ и $v'_{22} = 1$; $v_{31} = 0$; $v_{32} = 1$; $v'_{31} = -1$ и $v'_{32} = 1$.

Если эти реакции не независимы, то должно реализоваться условие (V.13), т. е. найдись такие значения C_1 , C_2 и C_3 , при которых

$$\begin{aligned}C_1v_{11} + C_2v_{21} + C_3v_{31} &= 0; \quad C_1v_{12} + C_2v_{22} + C_3v_{32} = 0 \\C_1v'_{11} + C_2v'_{21} + C_3v'_{31} &= 0; \quad C_1v'_{12} + C_2v'_{22} + C_3v'_{32} = 0\end{aligned}\tag{V.18}$$

Учитывая значения стехиометрических коэффициентов, легко видеть, что равенства (V.18) будут выполнены если $C_1 = -C_2 = C_3$. Исключив последнюю реакцию, подставляя в условие (V.13) значения стехиометрических коэффициентов, получаем

$$\begin{aligned}C_1 + C_2 &= 0 \\C_2 + 2C_2 &= 0\end{aligned}\tag{V.19}$$

т. е. систему несовместных уравнений, показывающую, что это условие здесь уже не выполняется. Следовательно, действительно, как указывалось выше, реакции, входящие в совокупность (V.17) не являются независимыми, в отличие от совокупности любых двух из них.

Простейшим случаем линейно не независимых реакций будет выполнение условия (V.13) при таком выборе постоянных, когда C_1 равно некоторой величине, а остальные постоянные равны нулю. В таком случае все стехиометрические коэффициенты в одной из реакций будут кратными соответствующим стехиометрическим коэффициентам другой реакции, что еще раз показывает ненужность рассмотрения этой совокупности, не описывающей разные превращения.

Для решения вопроса о числе возможных независимых реакций в данной системе удобно воспользоваться рассмотрением матриц стехиометрических коэффициентов. Отсылая читателя к соответствующим руководствам и справочникам по линейной алгебре (например [315—317]), мы все-таки здесь напомним некоторые основные понятия о матрицах, которые являются ... «строительными блоками важного класса математических моделей» [318].

1. Матрицей $\|a\|_{m,n}$ называют совокупность некоторых величин, изображенную в виде прямоугольной таблицы, содержащей m , строк и n столбцов:

$$\|a\|_{m,n} = \left\| \begin{array}{cccc} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mn} \end{array} \right\|$$

Это — лишь удобная сокращенная форма представления данной совокупности величин или чисел, позволяющая производить над ними определенные операции в соответствии с правилами линейной алгебры.

2. При равенстве $m = n$ имеем квадратную матрицу n -ного порядка. Определителем ее $|a|_n$ называют сумму произведений элементов, взятых по-одному из каждой строки и столбца, составленную по соответствующим правилам. Определитель — количественная расшифровка отвечающей ему квадратной матрицы. Матрицу, состоящую из одной строки или из одного столбца, называют, соответственно, вектор-строкой или вектор-столбцом. Квадратная матрица, у которой все элементы, кроме расположенных по главной диагонали, равны нулю, называется диагональной, а если все эти диагональные элементы одинаковы — скалярной матрицей.

3. Из каждой прямоугольной матрицы может быть образована квадратная матрица, путем вычеркивания из нее некоторых строк или столбцов. Определители таких возникающих квадратных матриц называют минорами соответствующих порядков. Таким образом, из m, n -матрицы может образоваться некоторое число миноров n' -ных порядков, не превышающих m и n .

4. Матрица называется вырожденной, если образованный из нее минор наивысшего порядка равен нулю. Наивысший порядок не равных нулю миноров матрицы называют рангом матрицы.

5. При вычеркивании из определителя n -ного порядка i -той строки и j -того столбца на пересечении элемента a_{ij} может быть образовано всего n^2 миноров элементов a_{ij} . Произведение такого минора на $(-1)^{i+j}$ называют алгебраическим дополнением M_{ij} элемента a_{ij} , причем данный определитель равен сумме произведений каждого из элементов любой строки или столбца на алгебраические их дополнения

$$|a|_n = a_{n1}M_{n1}(-1)^{n+1} + a_{n2}M_{n2}(-1)^{n+2} + \cdots + a_{nn}M_{nn} \quad (\text{V.20})$$

6. Если две строки или два столбца квадратной матрицы равны либо если строка или столбец содержат только нули, то определитель такой матрицы также равен нулю, как и в случае, когда все элементы строки или столбца пропорциональны элементам другой строки или другого столбца. Следовательно, такие определители отвечают вырожденным матрицам.

7. Если каждый элемент какой-нибудь строки или столбца представляет собой сумму одинакового числа слагаемых, то определитель этой матрицы может быть представлен в виде соответствующей суммы определителей.

8. Величина определителя не изменяется, если ко всем элементам строки или столбца прибавить соответствующие элементы другой строки или столбца, умноженные на одно и то же любое число.

9. Умножение всех элементов строки или столбца определителя на какое-то число равносильно умножению на него всего определителя.

10. Матрицу $\|a\|_{n,m}$, образованную из матрицы $\|a\|_{m,n}$ переменной местами всех строк и столбцов, называют транспонированной, определитель квадратной транспонированной матрицы равен первоначальному.

Каждая совокупность реакций может быть представлена матрицей стехиометрических коэффициентов (коэффициенты образующихся и превращающихся веществ целесообразно считать, соответственно, положительными и отрицательными). Если образованная таким путем матрица вырождена, то какая-либо строка или столбец представляют собой линейную комбинацию других строк или столбцов. Это означает наличие линейной комбинации стехиометрических коэффициентов и свидетельствует о том, что реакции в данной совокупности не являются независимыми. Число независимых реакций в выбранной системе определяется рангом матрицы.

Так, для рассмотренной совокупности реакций (V.17) матрица стехиометрических коэффициентов

$$\begin{vmatrix} \text{C}_2\text{H}_2 & \text{H}_2 & \text{C}_2\text{H}_4 & \text{C}_2\text{H}_6 \\ -1 & -1 & 1 & 0 \\ -1 & -2 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & -1 & 1 \end{vmatrix}$$

вырождена, так как все ее наивысшие миноры 3-го порядка равны нулю. Ранг этой матрицы равен двум, указывая, что в данной системе только две реакции независимы.

Рассмотрим совокупность реакций изотопного обмена в системе водород—дейтерий—вода. Здесь могут иметь место превращения:

1. $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$
2. $\text{D}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{D}_2\text{O} + \text{H}_2$
3. $\text{D}_2\text{O} + \text{H}_2 = \text{HDO} + \text{HD}$
4. $\text{H}_2\text{O} + \text{D}_2\text{O} = 2\text{HDO}$
5. $\text{HD} + \text{D}_2\text{O} = \text{HDO} + \text{D}_2$

(V.21)

Матрица стехиометрических коэффициентов также оказывается вырожденной, и ранг ее равен трем:

$$\begin{vmatrix} \text{H}_2 & \text{D}_2 & \text{HD} & \text{H}_2\text{O} & \text{D}_2\text{O} & \text{HDO} \\ -1 & -1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 2 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & -1 & 1 \end{vmatrix}$$

Следовательно, в совокупности (V.21) две реакции лишние и для описания всего превращения достаточно лишь трех реакций. Действительно, легко заметить, что $v_{4j} = -v_{1j} + v_{2j} + 2v_{3j}$, и $v_{5j} = v_{3j} - v_{1j}$, т. е., например, две последние реакции являются лишними и система не линейно независима, так как выполняются условия (V.13) при $C_1 = C_4 = -1$; $C_2 = 1$; $C_3 = 2$ и $C_5 = 0$, а также при $C_1 = C_5 = -1$; $C_2 = C_4 = 0$ и $C_3 = 1$.

Анализ числа независимых реакций может основываться на правиле стехиометрии Гиббса [311]. Это правило, являющееся качественным аналогом правила фаз, указывает максимально возможное число независимых реакций между данными веществами, присутствующими в системе. Оно определяется общим числом веществ за вычетом числа независимых из них, при выборе которых следует учитывать возможные дополнительные связи между присутствующими веществами. Разные независимые направления реакций таким образом характеризуются числом ключевых веществ в сумме с независимыми веществами и составляющими общее число присутствующих веществ.

Таким образом, выбирая в данной системе независимые вещества, зная общее число веществ, мы можем судить о ключевых веществах, определяющих число независимых реакций. Выбор независимых веществ может быть достаточно произвольным при условии, что из них могли бы возникать и все другие вещества, но при отсутствии между ними дополнительных связей. Так, в рассмотренном примере реакций (V.21) имеется 6 веществ, из которых в качестве независимых можно выбрать H_2 , D_2 и HDO или HD , H_2O и D_2O либо D_2 , H_2O и HDO , и остается 3 ключевых вещества, а следовательно 3 независимых реакции.

Выбору ключевых веществ может помочь анализ матрицы стехиометрических коэффициентов. Вещества, соответствующие столбцам не равного нулю минора, определяющего ранг матрицы, могут считаться ключевыми. Если же данный минор равен нулю (хотя другие миноры того же порядка не равны нулю, соответствуя рангу матрицы), то выбранные вещества не могут быть ключевыми. Так, для матрицы совокупности (V.21) минор 3-го порядка, образованный первыми тремя строками и столбцами, равен нулю, а следовательно, отвечающие ему вещества H_2 , D_2

и HD не могут быть ключевыми. Действительно, они не описывают все химическое превращение в системе, также как если бы мы выбрали последние три вещества, соответствующие минору, образованному первыми тремя строками и последними тремя столбцами.

Следовательно, определяя ранг матрицы, необходимо также правильно выбрать ключевые вещества, характеризующие полноту возможного превращения в системе.

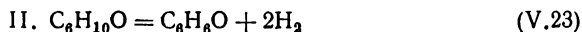
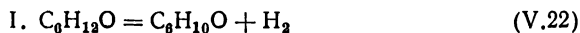
В качестве независимых веществ удобно рассматривать химические элементы, образующие данные соединения [118, 311, 313]. Наличие между ними дополнительных условий также должно учитываться. Для рассмотренной выше совокупности (V.17) мы имеем всего 4 вещества, из которых по числу элементов (C и H) — два независимы, а следовательно, две независимые реакции.

В системе (V.21) имеется всего 6 веществ и 3 элемента (H, D и O) несвязанных дополнительными условиями, а следовательно 3 ключевых вещества — 3 независимые реакции. Отметим, что если бы мы в данном случае рассматривали с самого начала только 2 реакции, например реакции 1 и 4, то для них пришлось бы образовать представленную здесь матрицу

$$\begin{vmatrix} \text{H}_2 & \text{D}_2 & \text{HD} & \text{H}_2\text{O} & \text{D}_2\text{O} & \text{HDO} \\ -1 & -1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 2 \end{vmatrix}$$

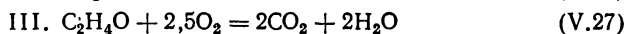
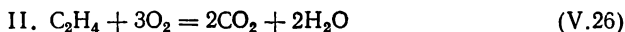
Ранг этой матрицы равен двум, но она не отвечает базису реакций в данной системе, поскольку одним минором не описывается все возможное химическое превращение, а выбранные реакции вообще не совместны, у них нет общих соединений. На несоответствие такой матрицы базису реакций как раз указывает и правило Гиббса, поскольку из него вытекает возможность трех, а не двух независимых реакций.

Дегидрирование циклогексанола с образованием циклогексанола и фенола может быть представлено совокупностью реакций:



Естественно, возникает вопрос, являются ли все эти реакции независимыми. Здесь мы имеем 4 вещества и 3 элемента, казалось бы только 1 независимую реакцию. Однако здесь необходимо учесть дополнительное условие — во всех веществах, содержащих элементы C и O, они входят в соотношение 6 : 1, т. е. независимой оказывается группа элементов C_6O и H, а потому 2 реакции оказываются независимыми.

Окисление этилена на серебряном катализаторе может быть описано реакциями:



Матрица стехиометрических коэффициентов здесь имеет ранг, равный двум,

$$\begin{array}{l} \text{I.} \\ \text{II.} \\ \text{III.} \end{array} \left\| \begin{array}{ccccc} \text{C}_2\text{H}_4\text{O} & \text{C}_2\text{H}_4 & \text{O}_2 & \text{CO}_2 & \text{H}_2\text{O} \\ 1 & -1 & -0,5 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -3 & 2 & 2 \\ -1 & 0 & -2,5 & 2 & 2 \end{array} \right\|$$

т. е. одна из реакций не является линейно независимой. Действительно, реакция III представляет собой линейную комбинацию I—II.

При окислении *о*-ксилола на ванадиевых катализаторах [319, 320] процесс протекает в основном с образованием фталевого ангидрида $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$, *о*-толуилового альдегида $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$, фталида $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$ и продуктов глубокого окисления:

1. $\text{C}_8\text{H}_{10} + 3\text{O}_2 = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
2. $\text{C}_8\text{H}_{10} + \text{O}_2 = \text{C}_8\text{H}_8\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{C}_8\text{H}_{10} + 2\text{O}_2 = \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
4. $\text{C}_8\text{H}_{10} + 8,5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 4\text{CO} + 5\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{C}_8\text{H}_8\text{O} + \text{O}_2 = \text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
6. $\text{C}_8\text{H}_8\text{O} + 2\text{O}_2 = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$
7. $\text{C}_8\text{H}_8\text{O} + 7,5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 4\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O}$
8. $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2 + \text{O}_2 = \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
9. $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2 + 6,5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 4\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$
10. $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3 + 5,5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 4\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$

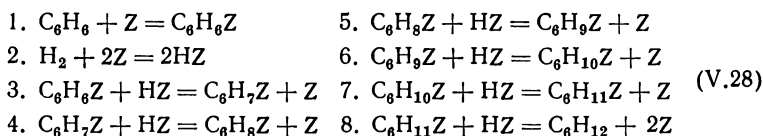
Представление этих реакций матрицей стехиометрических коэффициентов показывает, что ранг ее равен 4. Однако мы имеем всего 8 веществ и 3 независимых элемента, т.е. казалось бы, должно быть 5 независимых реакций. Однако здесь имеется дополнительное условие — CO и CO_2 образуются в одинаковых соотношениях, следовательно, за одно вещество нужно рассматривать их сумму, а потому, действительно, мы имеем базис из 4-х реакций. Они отвечают, например, выбору в качестве независимых веществ ксилола, кислорода и водяного пара, а в качестве ключевых веществ — фталевого ангидрида, толуилового альдегида, фталида и суммы $\text{CO} + \text{CO}_2$.

Анализ базисов реакций, указывая на максимально возможное число независимых реакций в данной системе, разумеется, ничего не говорит о том, действительно ли они реализуются и каков их

механизм. Для кинетического анализа сложных реакций необходимо рассмотрение их конкретных стадийных схем с оперированием новыми понятиями, которые будут изложены дальше.

2. МАРШРУТЫ РЕАКЦИЙ

Основным в теории сложных стационарных реакций является понятие об их маршрутах. Рассмотрим в связи с этим в качестве иллюстрации реакцию гидрирования бензола (II.54), представив ее идущей стационарно через следующие стадии:



Близкая схема предполагается для реакции на никелевом катализаторе в работе [321]. Для стационарного протекания реакции, очевидно, необходимо, чтобы промежуточные соединения, возникающие в одних стадиях, разлагались в других стадиях с тем чтобы они отсутствовали в итоговом уравнении (II.54), получаемом в результате суммирования всех стадий. Однако нетрудно видеть, что простое суммирование стадий (V.28) не приведет к выражению (II.54), и в полученном таким образом уравнении сохранятся промежуточные соединения HZ и Z. Подобная ситуация произошла потому, что не была учтена необходимость повторения некоторых стадий для осуществления каждого акта химического превращения. Для взаимной компенсации образования и разложения промежуточных соединений в разных элементарных стадиях уравнения этих стадий нужно умножить на некоторые числа. В рассматриваемом примере уравнение стадии 2 следует умножить на три, а уравнения остальных стадий — на единицу. Тогда, сложив уравнения стадий с учетом этих множителей, мы и получим уравнение (II.54). Набор таких множителей, в данном случае $1 : 3 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1$, называемых стехиометрическими числами стадий σ_s , может характеризовать рассматриваемые стадийные схемы. Значения стехиометрических чисел стадий должны зависеть от стехиометрических коэффициентов итогового уравнения, выбор которых, как уже обсуждалось в гл. II, может быть произвольным (при сохранении соотношения между ними). Так, если вместо уравнения (II.54) описать гидрирование бензола уравнением (II.55) [которое столь же правомочно, как и (II.54), поскольку отвечает не элементарной стадии, а сложной реакции], то той же схеме (V.28) соответствуют уже стехиометрические числа, уменьшенные втрое ($1/3 : 1 : 1/3 : 1/3 : 1/3 : 1/3 : 1/3 : 1/3$), хотя соотношение между ними отвечает написанному выше.

Представим любую из реакций совокупности (V.11), выраженную в виде

$$\sum_j \nu_{ij} A_j = 0 \quad (\text{V.29})$$

($\nu_{ij} > 0$ и $\nu_{ij} < 0$, соответственно, для образующихся и превращающихся веществ), стадийной схемой (IV.2), которую напомним в общем виде:

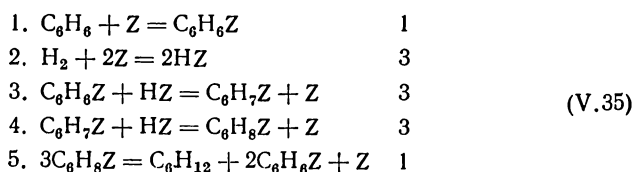
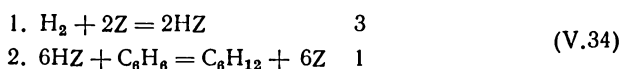
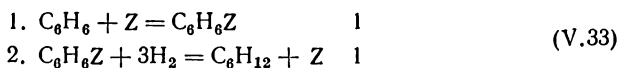
$$\sum_s \sum_j (\nu_{sj} A_j + \zeta_{sj} Z_j) = 0 \quad (\text{V.30})$$

(ν_{sj} и ζ_{sj} — положительные, отрицательные или равны нулю). Этой схеме соответствует набор стехиометрических чисел стадий $\sigma_1 : \sigma_2 : \dots : \sigma_s$ так, чтобы при стационарном протекании были выполнены условия

$$\sum_s \nu_{sj} \sigma_s = \nu_j \quad (\text{V.31})$$

$$\sum_s \zeta_{sj} \sigma_s = 0 \quad (\text{V.32})$$

Для каждой из таких реакций могут осуществляться разные направления, описываемые различными стадийными схемами. Так, для реакции (II.54) предполагаются в литературе и другие механизмы [43, 322, 323], которые могут быть выражены соответственно стадийными схемами (справа указаны стехиометрические числа стадий):



Суммирование уравнений стадий с учетом их стехиометрических чисел в каждой из схем приводит к уравнению (II.54). Эти схемы характеризуют разные возможные направления реакции, хотя и приводящие к одному и тому же продукту через различные сочетания стадий. Некоторые из этих стадий включаются в превращения, соответствующие разным схемам, но стехиометрические числа могут быть неодинаковы, например для стадии 4 в схемах (V.28) и (V.35).

Такие разные направления реакции (II.54), если они реализуются (пусть в незначительной степени, т. е. когда осуществ-

входят взаимодействия между промежуточными соединениями соответствующие данным стадиям), могут быть описаны единой схемой:

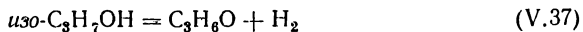
	I	II	III	IV
1. $C_6H_6 + Z = C_6H_6Z$	1	1	0	1
2. $H_2 + 2Z = 2HZ$	3	0	3	3
3. $C_6H_6Z + 3H_2 = C_6H_{12} + Z$	0	1	0	0
4. $C_6H_6Z + HZ = C_6H_7Z + Z$	1	0	0	3
5. $C_6H_7Z + HZ = C_6H_8Z + Z$	1	0	0	3
6. $C_6H_8Z + HZ = C_6H_9Z + Z$	1	0	0	0
7. $C_6H_9Z + HZ = C_6H_{10}Z + Z$	1	0	0	0
8. $C_6H_{10}Z + HZ = C_6H_{11}Z + Z$	1	0	0	0
9. $C_6H_{11}Z + HZ = C_6H_{12}Z + Z$	1	0	0	0
10. $C_6H_{12}Z = C_6H_{12} + Z$	1	0	0	0
11. $C_6H_6 + 6HZ = C_6H_{12} + 6Z$	0	0	1	0
12. $3C_6H_6Z = C_6H_{12} + 2C_6H_6Z$	0	0	0	1

(V.36)

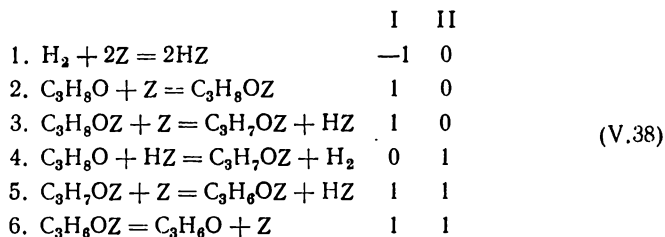
Здесь римские цифры указывают на наборы стехиометрических чисел стадий, соответствующие реализации приведенных выше схем. Разумеется, само написание общей схемы (V.36) еще не может свидетельствовать, реализуются ли в действительности все эти направления. Оно лишь указывает, что в случае взаимодействия между данными промежуточными соединениями, соответствующего каждой из написанных стадий, между ними возможно сопряжение, приводящее к разным путям реакции, описываемым данными наборами стехиометрических чисел.

Как видно, в некоторых случаях стехиометрические числа равны нулю, указывая, что данная стадия не участвует в рассматриваемом направлении. Еще раз подчеркнем, что важно не абсолютное значение стехиометрического числа, а его относительное значение по отношению к стехиометрическим числам других стадий, показывающее, сколько раз данная стадия должна повториться для однократного превращения исходных веществ в соответствии с принятой стехиометрией (т. е. чтобы ν_1 молекул A_1 , ν_2 молекул A_2 , ... превратились в ν'_1 молекул A'_1 , ν'_2 молекул A'_2 и т. д.). Такое однократное превращение в теории сложных реакций называют пробегом реакции. Один пробег реакции соответствует степени полноты ее, равной единице, т. е. превращению одного эквивалента исходного вещества [см. равенство (II.26)].

Стехиометрическое число может быть и отрицательным, если данная стадия по рассматриваемому пути реакции протекает в обратном направлении. Например, для дегидрирования изопропанола

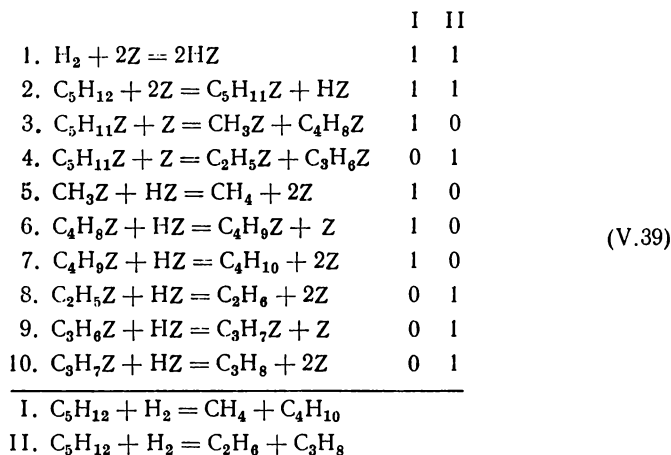


на никеле наряду с поверхностным отщеплением водорода имеет место взаимодействие образующегося поверхностного водорода с исходным спиртом, что описывается схемой [208, 324]:



Единая схема может охватывать и совокупность стадий, ведущих к разным путям реакции, приводящих к образованию различных продуктов, если какие-либо из стадий или промежуточных соединений или же компонентов реакции оказываются общими для каких-либо направлений.

Так, гидрогенолиз *n*-пентана на платине и никеле может быть выражен следующей схемой [325, 326]:



Таким образом, сложные реакции, отвечающие в общем случае совокупности (V.11), могут быть представлены при стационарном их протекании определенной совокупностью стадий и промежуточных соединений, сочетание которых в заданных условиях дает разные реализуемые направления, приводящие к одним и тем же или различным продуктам. Такие направления называют маршрутами («route») реакции (термин введен Гориути [303]). Следовательно, маршрут реакции — это характеристика некоторого ее направления, выражающего один из путей химического взаимодействия в данной системе при определенном сочетании элементарных стадий, описываемом соответствующим набором

стехиометрических чисел. Выше фактически обсуждались маршруты реакции (II.54), а также (V.1), (V.5) и (V.6).

Понятие маршрута, данное ранее для стационарных реакций [303], в принципе может быть использовано и для нестационарных систем с учетом изменяющихся концентраций промежуточных соединений.

3. СОВОКУПНОСТЬ НЕЗАВИСИМЫХ МАРШРУТОВ

Для каждого из N маршрутов данной совокупности, отвечающей совокупности независимых реакций (V.11) ($i \leq N$) при стационарном протекании должно выполняться условие, аналогичное (V.32). Рассмотрение единой совокупности маршрутов целесообразно и необходимо потому, что закономерности скорости реакции по разным маршрутам взаимно связаны и могут влиять друг на друга. При этом, однако, возникает важный вопрос о независимости маршрутов. Формально он непосредственно не связан с независимостью разных реакций, обсуждавшейся выше. Действительно, разные маршруты могут описывать образование одних и тех же продуктов, выражаемое одним и тем же итоговым уравнением, тогда как независимые реакции соответствуют различным уравнениям. Подход к анализу этих проблем все-таки имеет общие черты.

На первый взгляд может показаться, что каждой реакции отвечает сколько угодно маршрутов, поскольку всегда возможен еще какой-нибудь неучтенный набор стехиометрических чисел стадий, удовлетворяющий условию (V.32). Действительно, оно не нарушится, если каждое из стехиометрических чисел стадий для данного маршрута N умножить на некоторое число C_N , т. е. $\sum_s C_1 \sigma_s^I \xi_s = 0$, аналогично, $\sum_s C_2 \sigma_s^{II} \xi_s = 0, \dots, \sum_s C_N \sigma_s^{(N)} \xi_s = 0$. Очевидно, это эквивалентно лишь умножению всех стехиометрических коэффициентов итогового уравнения реакции по данному маршруту на те же числа C_1, C_2, \dots, C_N . Тогда

$$\sum_s (C_1 \sigma_s^I + C_2 \sigma_s^{II} + \dots + C_N \sigma_s^{(N)}) \xi_s = 0 \quad (\text{V.40})$$

или обозначая

$$C_1 \sigma_s^I + C_2 \sigma_s^{II} + \dots + C_N \sigma_s^{(N)} = \sigma'_s \quad (\text{V.41})$$

имеем

$$\sum_s \sigma'_s \xi_s = 0 \quad (\text{V.42})$$

т. е. получили новый маршрут, характеризуемый набором стехиометрических чисел стадий $\sigma'_1, \sigma'_2, \dots, \sigma'_s$. Так как коэффициенты C_1, C_2, \dots, C_N произвольны, таких наборов может быть бесконечное множество. Однако эти наборы являются лишь линейными комбинациями, повторяющими свойства тех же исходных маршрутов

и описывающие те же превращения промежуточных соединений. Они характеризуют такие же любые изменения концентраций промежуточных соединений, как и комбинации исходных маршрутов, и не вносят никакой новой информации в пути возникновения и разложения этих соединений.

Поэтому нет необходимости, чтобы в данной совокупности одни маршруты повторяли информацию, вносимую другими маршрутами в описание имеющих место превращений. Следовательно, данная совокупность должна содержать лишь независимые маршруты, характеризующие наборы стехиометрических чисел стадий, не являющиеся линейными комбинациями наборов, соответствующих каким-либо сюда же входящим другим маршрутам.

Учет маршрутов, представляющих собой линейные комбинации других маршрутов данной совокупности, не увеличивая имеющейся информации, может только обеднить ее, затрудняя поиск других, возможно выпавших из рассмотрения, независимых маршрутов.

Такую совокупность независимых маршрутов называют базисом маршрутов. Количество маршрутов N в нем, также как и для базиса реакций, ограничено определенными условиями, зависящими от рассматриваемой совокупности стадий N_s и числа независимых промежуточных соединений N_j , т. е. не связанных между собой дополнительными условиями.

Согласно теореме Гориути [327] максимально возможное число независимых маршрутов выражается следующим образом:

$$N = N_s - N_j \quad (V.43)$$

Указывая на предельное число независимых маршрутов при заданной совокупности элементарных стадий и образующем их числе независимых промежуточных соединений, оно естественно, ничего не говорит о том, имеют ли место в действительности превращения, предусмотренные такими маршрутами и являются ли рассматриваемые маршруты действительно независимыми.

Так, для рассмотренного базиса маршрутов (V.36) имеем 12 стадий и 9 промежуточных соединений (свободное место поверхности Z также считаем промежуточным соединением, поскольку оно претерпевает превращения в ходе процесса и вновь регенерируется, подчиняясь условиям стационарности). Однако в силу стационарности все эти промежуточные соединения связаны между собой дополнительным условием, аналогичным равенству (IV.6), вследствие чего число независимых промежуточных соединений оказывается на единицу меньше. Подставляя в (V.43) эти значения получаем $N = 4$, т. е. максимальное число независимых маршрутов соответствует написанному базису. Аналогично, для базиса (V.38) имеем $N_s = 6$ и $N_j = 4$, откуда $N = 2$. Совокупность (V.39) содержит 10 стадий и 8 независимых промежуточных соединений, а потому должна описываться не более, чем двумя независимыми маршрутами, составляющими этот базис. Таким образом,

базис маршрутов связан с базисом реакций только тем, что число независимых маршрутов в данной системе не может быть меньше числа независимых реакций, $N \geq i$, разные маршруты могут выражаться одним и тем же уравнением реакции или линейными комбинациями данных реакций. Убедившись, что рассматриваемая совокупность соответствует базису, содержащему максимально возможное число независимых маршрутов, необходимо также быть уверенными, что предполагаемые маршруты действительно являются независимыми. Очевидно, для этого достаточно выяснить, оказываются ли описывающие данные маршруты наборы стехиометрических чисел стадий линейно независимыми.

Условием независимости маршрутов, входящих в данный базис, может быть аналогично (V.12) отсутствие таких любых постоянных C_1, C_{II}, \dots, C_N (если не все они равны нулю), при умножении которых на стехиометрические числа стадий соответственно по каждому маршруту равенство

$$\sum_N C_N \sigma_s^{(N)} = 0 \quad (V.44)$$

было бы выполнено. Это условие эквивалентно тому, что если имеющуюся совокупность маршрутов описать матрицей стехиометрических чисел стадий, ранг ее укажет на число независимых маршрутов в данной системе, позволяя исключить не удовлетворяющие такому условию.

Рассмотрим для примера взаимодействие угля с водяным паром, в ходе чего могут осуществляться следующие стадии [328] (индекс «пов» характеризует вещества в поверхностном слое угля):

	I	II	III
1. $C_{\text{пов}} + H_2O = CO_{\text{пов}} + H_2$	1	1	0
2. $CO_{\text{пов}} = CO$	1	0	1
3. $CO_{\text{пов}} + CO = CO_2 + C_{\text{пов}}$	0	1	-1

I. $H_2O + C = CO + H_2$; II. $CO + H_2O = CO_2 + H_2$; III. $CO_2 + C = 2CO$
(V.45)

Ранг этой матрицы равен двум, следовательно, один из написанных маршрутов не является независимым. Это видно и из применения правила Гориути, так как в данном случае имеем одно независимое промежуточное соединение ($C_{\text{пов}}$ равнозначно свободному месту поверхности угля) при трех стадиях. Действительно, набор стехиометрических чисел, соответствующий третьему маршруту, оказывается лишним, так как для него $\sigma_s^{III} = \sigma_s^I - \sigma_s^{II}$, т. е. этот маршрут не независим при наличии маршрутов I и II. Любая пара маршрутов здесь образует базис, полностью описывающий все превращение в данной системе из 3-х стадий и одного независимого промежуточного соединения $CO_{\text{пов}}$.

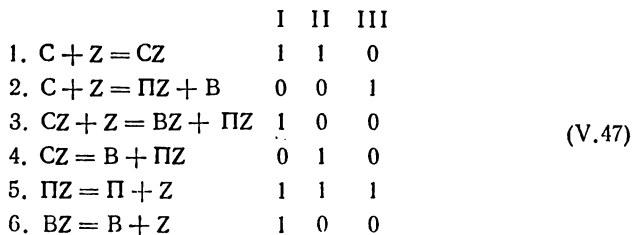
Как видно, добавление к данному базису нового маршрута, представляющего собой линейную комбинацию уже имеющихся маршрутов, не привносит новой информации. Однако информация о всех химических превращениях в рассматриваемой системе остается столь же полной, если некоторые из наборов стехиометрических чисел (т. е. некоторые маршруты, входящие в данный базис) заменены на другие, являющиеся линейной комбинацией, но так, чтобы во вновь образованном базисе все маршруты окажутся независимыми. Это следует из того, что, например, любая пара из трех маршрутов совокупности (V.45) оказывается линейно независимой.

Рассмотрим другой пример — реакцию крекинга кумола на алюмосиликатных и цеолитных катализаторах:



В литературе обсуждаются разные варианты механизма этой реакции. Их можно упрощенно свести к образованию карбоний-иона при адсорбции кумола на кислотных центрах катализатора с возникновением адсорбированных продуктов и их десорбцией либо с выделением в газовую фазу сразу одного из продуктов и последующей десорбции другого продукта [329, 330] или же к диссоциативной адсорбции кумола с одновременным переходом в газовую фазу бензола, а затем — десорбции пропилена [331].

Если считать, что в разных условиях указанные механизмы реализуются одновременно (с возможным преимущественным осуществлением реакции по одному из них), то процесс может быть упрощенно описан базисом трех маршрутов (не учитывающим коксообразование); где С — кумол, В — бензол и П — пропилен:



Этот базис удовлетворяет условию Гориути, и все входящие в него маршруты, действительно, независимы (ранг матрицы стехиометрических чисел равен трем). Если к нему добавить новый маршрут IV, например, характеризуемый набором стехиометрических чисел $1 : 0 : 2 : -1 : 1 : 2$, то он будет лишним, так как хотя соответствует итоговому уравнению (V.46), но представляет собой линейную комбинацию первых двух маршрутов, т. е. $\sigma_s^{IV} = 2\sigma_s^I - \sigma_s^{II}$. Заменяв теперь этим маршрутом маршруты I или II,

мы будем иметь новые базисы, характеризуемые матрицами стехиометрических чисел:

$$\left\| \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \end{array} \right\| \quad \text{или} \quad \left\| \begin{array}{ccc} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 0 \end{array} \right\|$$

ранг которых равен трем. Следовательно, такая замена, при которой исключается, по крайней мере, один из маршрутов, образующих линейную комбинацию набора стехиометрических чисел нового маршрута, приводит к другому базису, также содержащему независимые маршруты, описывающие то же самое химическое превращение в данной системе.

Однако замена маршрутом IV маршрута III не приведет к совокупности независимых маршрутов, поскольку теперь он по-прежнему будет линейной комбинацией маршрутов I и II. Действительно, ранг новой матрицы стехиометрических чисел окажется здесь равен двум. Легко видеть также, что условие (V.44) будет удовлетворено, например, при значениях постоянных $C_I = 2$; $C_{II} = -1$ и $C_{IV} = -1$.

Следует иметь в виду, что проверки заданной совокупности маршрутов, как с помощью правила Гориути, так и путем представления матрицы стехиометрических чисел, взаимно дополняют, но не заменяют друг друга. Действительно, правило Гориути, указывая на максимально возможное число независимых маршрутов в рассматриваемой системе, ничего не говорит, являются ли именно данные маршруты независимыми. Ранг матрицы стехиометрических чисел показывает, являются ли эти маршруты независимыми, но не позволяет судить о максимально возможном числе независимых маршрутов для данной системы.

Таким образом, химическое превращение в данной системе может быть равным образом описано разными базисами маршрутов, условием чего является лишь независимость маршрутов в каждом из базисов. Хотя такая возможность делает данное описание в известной степени формальным, однако следует иметь в виду, что описание каждым из базисов равнозначно характеризует все химическое взаимодействие в системе при заданных промежуточных соединениях и уравнениях стадий, т. е. одинаково выражает механизм процесса. Поэтому представление химических превращений в рассматриваемой системе с помощью выбранного базиса маршрутов оказывается удобным средством подхода к описанию ее стационарных закономерностей, несмотря на его формализованность. Основной трудностью здесь является учет всех промежуточных соединений, возникающих в данном процессе,

и правильный выбор всех элементарных стадий, т. е. получение информации о механизме реакции. Исчерпывающая качественная характеристика закономерностей реакции по разным ее, реализуемым в данных условиях направлениям, отражающая природу промежуточных соединений и элементарных стадий и представляет собой механизм процесса.

4. СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ПО МАРШРУТАМ И СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ БАЗИСЫ МАРШРУТОВ

Рассмотрение базисов маршрутов делает необходимым соотношение скоростей элементарных стадий и скоростей реакции по каждому маршруту. Учет стехиометрических чисел стадий позволяет уточнить вопрос о соотношении скорости стадии и скорости реакции. В предыдущей главе указывалось, что при стационарном протекании реакции суммарные скорости всех стадий (за исключением мгновенных) должны быть приблизительно равны. Эта приблизительность связана также с тем, что при однократном химическом превращении в данной системе каждая стадия должна повториться соответственно ее стехиометрическому числу. Следовательно, при протекании реакции по одному маршруту скорость данной стадии должна превышать скорость всей реакции во столько раз, сколько повторится эта стадия при осуществлении одного акта реакции в целом, т. е.

$$r_s - r_{-s} = \sigma_s r \quad (\text{V.48})$$

Равным образом, для другой стадии s'

$$r_{s'} - r_{-s'} = \sigma_{s'} r \quad (\text{V.49})$$

другими словами, скорость одномаршрутной реакции может быть выражена скоростью любой из стадий (кроме мгновенных), деленной на ее стехиометрическое число:

$$r = \frac{r_s - r_{-s}}{\sigma_s} = \frac{r_{s'} - r_{-s'}}{\sigma_{s'}} = \dots = \frac{r_{s''} - r_{-s''}}{\sigma_{s''}} = \dots \quad (\text{V.50})$$

Если реакция протекает по нескольким независимым маршрутам, то участие в них данной стадии определяется числом ее повторений, необходимых для однократного осуществления реакции по каждому из маршрутов. Протекание реакции по каждому из маршрутов как бы вносит свой вклад в скорость данной стадии, которая должна для этого успеть повториться соответствующее число раз, определяющее ее стехиометрическое число по рассматриваемому маршруту, а следовательно, скорость ее больше, чем скорость по данному маршруту. Теория сложных реакций дает соотношение

$$r_s - r_{-s} = \sum_N \sigma_s^{(N)} r^{(N)} \quad (\text{V.51})$$

где $r^{(N)}$ — скорость реакции по N -му маршруту.

Скорость реакции по данному маршруту теория связывает с числом пробегов реакции по этому маршруту в единицу времени в единице реакционного пространства, а для каталитических реакций — на единице поверхности катализатора. Пробег реакции характеризует превращение одного эквивалента, т. е. числа молей или молекул, соответствующих стехиометрическому уравнению реакции по данному маршруту, отвечая степени полноты реакции, равной единице (см. гл. II). Как видно, пробег реакции зависит от стехиометрии и число пробегов связано с выбором стехиометрических коэффициентов уравнения реакции по данному маршруту, оно может быть не только положительным, но и отрицательным (при соответствующих знаках стехиометрических коэффициентов). Однако эта неопределенность не должна влиять на соотношения (V.48)–(V.51), так как число элементарных актов реакции не может зависеть от выбора стехиометрических коэффициентов. При переходе от набора стехиометрических коэффициентов уравнения реакции $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu'_1, \nu'_2, \dots$, к набору $\alpha\nu_1, \alpha\nu_2, \dots, \alpha\nu'_1, \alpha\nu'_2, \dots$ число пробегов реакции уменьшится в α раз (каждый пробег уже будет соответствовать превращению не $\nu_1, \nu_2 \dots$ молекул исходных веществ, а $\alpha\nu_1, \alpha\nu_2, \dots$ молекул), но соответственно увеличатся все значения стехиометрических чисел стадий $\sigma_s^{(N)}$ тоже в α раз, поэтому произведение $\nu_s^{(N)} r^{(N)}$ не изменится.

Следовательно, действительно, правая часть уравнений (V.48) и (V.51) не зависит от выбора стехиометрии реакции. Скорость элементарной стадии в левой части уравнений представляет собой число происходящих в единицу времени в единице реакционного пространства элементарных актов этой стадии в прямом направлении за вычетом их числа, происходящих в обратном направлении (т. е. в обеих элементарных реакциях). Очевидно, один пробег реакции эквивалентен числу пробегов каждой стадии, равному ее стехиометрическому числу. Пробег стадии характеризует химическое превращение, соответствующее ее стехиометрии. Поскольку стехиометрические коэффициенты в уравнении стадии в отличие от уравнения реакции строго определены, понятие пробега стадии совершенно однозначно, оно как раз соответствует разности чисел элементарных актов в прямом и обратном направлениях равной единице (например, при осуществлении двух элементарных актов в прямом направлении и одного — в обратном). Таким образом, при осуществлении одного пробега реакции по данному N -му маршруту одновременно происходит $\sigma_s^{(N)}$ пробегов каждой из стадий.

Так, для реакции гидрирования бензола, описанной базисом маршрутов (V.36), одному пробегу реакции по маршруту 1, соответствующему превращению 1 моль C_6H_6 или 3 моль H_2 , отвечает один пробег стадии 1, три пробега стадии 2 и т. д. При переходе к аналогичному базису, описываемому стехиометрическим уравнением (II.55), один пробег реакции будет выражать превраще-

ние 1 моль H_2 , чему соответствует $1/3$ пробега стадии 1, один пробег стадии 2 и т. д. по первому маршруту схему (V.36).

Скорость химического превращения в данной системе, например совокупности реакций (V.11), может быть охарактеризована скоростями накопления соответствующих продуктов $W_{A_1'}$, $W_{A_2'}$, ... и увязана со скоростями реакции по маршрутам выбранного базиса:

$$W_{A_j'} = \sum_{N'} v_j' r^{(N')} - \sum_{N''} v_j'' r^{(N'')} \quad (V.52)$$

где N' и N'' отвечают маршрутам, в которых вещество A_j' соответственно, образуется и разлагается; уравнения данных маршрутов содержат стехиометрические коэффициенты при этом веществе, v_j' и v_j'' .

Величина левой части равенства объективно не зависит от выбора базиса маршрутов или стехиометрии. Поэтому изменения величин скоростей реакции по соответствующим маршрутам при переходе от одного базиса к другому не могут быть произвольными, а ограничены определенными соотношениями, требуемыми для сохранения равенства (V.52). Следовательно, скорости реакций по маршрутам каждого базиса тесно взаимосвязаны и взаимно влияют друг на друга, поскольку они всегда должны удовлетворять соотношению (V.51).

Набор стехиометрических чисел σ_s^I , σ_s^{II} , ..., $\sigma_s^{(N)}$, описывающий базис маршрутов I, II, ..., N, и возникающий из него путем линейного преобразования набор $\sigma_s^{I'}$, $\sigma_s^{II'}$, ..., $\sigma_s^{(M)}$ для другого базиса I', II', ..., M, связаны соотношениями [306]:

$$\begin{aligned} \sigma_s^{I'} &= C_{11}\sigma_s^I + C_{12}\sigma_s^{II} + \dots \\ \sigma_s^{II'} &= C_{21}\sigma_s^I + C_{22}\sigma_s^{II} + \dots \end{aligned} \quad (V.53)$$

т. е.

$$\sigma_s^{(M)} = \sum_N C_{MN} \sigma_s^{(N)} \quad (V.54)$$

где каждая величина $C_{MN} \gtrless 0$ постоянна для всех стехиометрических чисел по данному маршруту первоначального базиса. Общее число маршрутов в первоначальном и в преобразованном базисах одинаково, $N = M$. Таким образом, для такого перехода к маршруту M нового базиса необходимо в общем случае каждое из стехиометрических чисел $\sigma_s^{(N)}$ первоначального базиса умножить на постоянную C_{MN} (причем $C_{MN} \gtrless 0$). В результате этого, вместо матрицы стехиометрических чисел маршрута N в первоначальном базисе в виде вектора-столбца

$$\begin{pmatrix} \sigma_1^{(N)} \\ \sigma_2^{(N)} \\ \vdots \\ \sigma_s^{(N)} \end{pmatrix}$$

получаем матрицу стехиометрических чисел для нового маршрута M в виде

$$\begin{vmatrix} C_{M1}\sigma_1^I & C_{M2}\sigma_1^{II} & \dots & C_{MN}\sigma_1^{(N)} \\ C_{M1}\sigma_2^I & C_{M2}\sigma_2^{II} & \dots & C_{MN}\sigma_2^{(N)} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{M1}\sigma_s^I & C_{M2}\sigma_s^{II} & \dots & C_{MN}\sigma_s^{(N)} \end{vmatrix}$$

При этом скорости реакции по маршрутам первоначального и нового базисов оказываются связанными соотношениями:

$$\begin{aligned} r^I &= C_{11}r^{I'} + C_{21}r^{II'} + \dots + C_{M1}r^{(M)} \\ r^{II} &= C_{12}r^{I'} + C_{22}r^{II'} + \dots + C_{M2}r^{(M)} \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \quad (V.55)$$

т. е.

$$r^{(N)} = \sum_M C_{MN}r^{(M)} \quad (V.56)$$

Следовательно, если задать переход от набора стехиометрических чисел первоначального базиса матрицей

$$C_{MN} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & C_{1N} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & C_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{M1} & C_{M2} & \dots & C_{MN} \end{vmatrix}$$

то соответствующий этому переход к скоростям реакции по маршрутам нового базиса выразится транспонированной матрицей тех же постоянных

$$C_{NM} = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{21} & \dots & C_{M1} \\ C_{12} & C_{22} & \dots & C_{M2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{1N} & C_{2N} & \dots & C_{MN} \end{vmatrix}$$

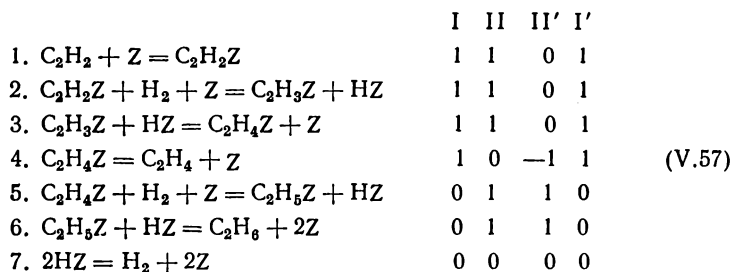
Эта матрица обратна первой по своему назначению, так как та относилась к стехиометрическим числам первоначального базиса и сумма коэффициентов каждой строки, умноженных на стехиометрические числа соответствующих стадий исходного базиса, давала соответствующее стехиометрическое число нового базиса. Транспонированная матрица этих коэффициентов характеризует уже скорости реакции по маршрутам нового, преобразованного базиса, и сумма коэффициентов каждой строки, умноженных на соответствующие величины скоростей реакции по маршрутам нового базиса, дает значение скорости реакции по маршрутам первоначального базиса. Другими словами, исходная матрица дает переход от первоначального базиса к стехиометрическим числам преобразованного базиса маршрутов, а транспониро-

ванная матрица — переход от величин скоростей реакции по маршрутам преобразованного базиса к скоростям по маршрутам первоначального базиса.

Обе матрицы квадратны, так как $N = M$, поэтому значения скоростей реакции по маршрутам нового базиса могут быть легко найдены решением соответствующих определителей.

Как видно, скорость реакции по каждому из маршрутов в общем случае зависит от скоростей реакции по остальным маршрутам данного базиса, что и выражает равенство (V.56). Аналогией такого влияния может быть то, что при адсорбции смеси степень покрытия поверхности данным веществом существенно определяется адсорбцией всех других веществ вследствие ограничения общей величины поверхности.

Произвольность выбора постоянных при переходе от одного базиса к другому может привести и к изменению стехиометрии некоторых маршрутов в новом базисе. Рассмотрим в связи с этим более подробно гидрирование ацетилена и этилена. В соответствии с механизмом Твигга ([17], с. 332) этот процесс может быть представлен двухмаршрутной схемой:



(последняя равновесная стадия введена для обеспечения стационарности реакции).

Маршруты I и II отвечают, соответственно, итоговым уравнениям (V.5) и (V.6), остальные написанные маршруты оказываются лишними — маршрут I' является повторением маршрута I, а маршрут II' — линейная комбинация первых двух маршрутов: $\sigma_s^{II'} = \sigma_s^{II} - \sigma_s^I$. Перейдем теперь к базису маршрутов I' и II', что достигается выбором постоянных $C_{1'1} = 1$; $C_{1'2} = 0$; $C_{2'1} = -1$ и $C_{2'2} = 1$. Тогда стехиометрия базиса также изменится и она отвечает уже итоговым уравнениям (V.5) и (V.10), которые в этой совокупности независимы и эквивалентны совокупности независимых реакций (V.5) и (V.6), соответствующих прежнему базису. Соотношение скоростей реакции по маршрутам для обоих базисов можно написать из равенства (V.56):

$$r^I = r^{I'} - r^{II'}$$

$$r^{II} = r^{II'}$$
(V.58)

Справедливость этих соотношений видна и из того, что скорости накопления этилена и этана выразятся для обоих базисов следующим образом:

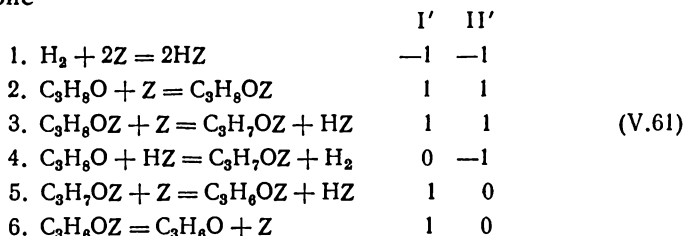
$$\begin{aligned} W_{C_2H_4} &= r^I = r^{I'} - r^{II'} \\ W_{C_2H_6} &= r^{II} = r^{II'} \end{aligned} \quad (V.59)$$

Как видно, переход от одного базиса к другому, содержащему маршрут I' , полностью равнозначный маршруту I , приводит к тому, что скорость реакции по этому маршруту изменяется — от r^I до $r^I + r^{II}$. Это, однако, нисколько не изменяет природы совокупности маршрутов и описания ею всех химических превращений в системе. Здесь, хотя выражение скорости реакции по каждому из маршрутов может измениться, такие возможные изменения никак не затрагивают общего описания скорости химического превращения. Таким образом, неоднозначность выбора базисов маршрутов не препятствует однозначности кинетического описания процесса, позволяя лишь выбрать наиболее удобный путь описания и кинетического анализа.

Одним из удобных путей такого описания является использование базиса, содержащего так называемые «пустые маршруты». Вернемся вновь в связи с этим к базису маршрутов (V.38), описывающему дегидрирование изопропанола. Скорость накопления продукта реакции — ацетона выразится суммой скоростей реакции по обоим маршрутам:

$$W_{C_3H_6O} = r^I + r^{II} \quad (V.60)$$

Перейдем к другому базису маршрутов, аналогично переходу в прошлом примере, т. е. сохранив маршрут I без изменения (обозначим его I') и заменив маршрут II разностью $I - II$. Теперь мы имеем базис



В новом базисе стехиометрия первого маршрута осталась без изменений, но нетрудно убедиться, сложив уравнения стадий с учетом стехиометрических чисел по второму маршруту, что он описывается итоговым уравнением $0 = 0$. Это означает, что новый маршрут II' не описывает никакого химического превращения при данной комбинации стадий, а потому его называют пустым маршрутом. Выразим теперь скорость накопления продукта реакции через скорости маршрутов данного базиса:

$$W_{C_3H_6O} = r^{I'} \quad (V.62)$$

Следовательно, скорость реакции по маршруту I при переходе к новому базису, содержащему пустой маршрут, также изменилась. Это значит, что хотя никакого суммарного химического превращения в реакции по пустому маршруту не происходит, он также вносит коррективы в скорости реакций по другим маршрутам. Действительно, переход к новому маршруту здесь означал выбор постоянных $C_{1'1} = 1$, $C_{1'2} = 0$, $C_{2'1} = 1$ и $C_{2'2} = -1$. Отсюда, в соответствии с правилом (V.56), имеем

$$\begin{aligned} r^I &= r^{I'} + r^{II'} \\ r^{II} &= -r^{II'} \end{aligned} \quad (\text{V.63})$$

Это показывает, что скорость реакции по пустому маршруту оказывается не равной нулю, несмотря на отсутствие химического превращения.

Рассмотрим еще один пример, перейдя от обсуждавшегося выше базиса маршрутов крекинга кумола (V.47) к другому базису маршрутов I', II' и III', приняв

$$\begin{aligned} \sigma_s^{I'} &= \sigma_s^I \\ \sigma_s^{II'} &= 2\sigma_s^I - \sigma_s^{II} - \sigma_s^{III} \\ \sigma_s^{III'} &= \sigma_s^{III} - \sigma_s^{II} \end{aligned} \quad (\text{V.64})$$

Такой переход эквивалентен замене на основе равенства (V.54), где $C_{1'1} = 1$; $C_{1'2} = C_{1'3} = 0$; $C_{2'1} = 2$; $C_{2'2} = C_{2'3} = -1$; $C_{3'1} = 0$; $C_{3'2} = -1$ и $C_{3'3} = 1$. При этом получается матрица стехиометрических чисел

$$\begin{vmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 0 & -1 & 1 \\ 1 & 2 & 0 \\ 0 & -1 & -1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \end{vmatrix}$$

ранг которой равен трем, а следовательно мы получили новый базис маршрутов, которые независимы. В этом базисе маршруты II' и III' оказываются пустыми. Следовательно, если скорость накопления продуктов крекинга (бензола и пропилена) $W_{B+П}$ выражалась равенством

$$W_{B+П} = r^I + r^{II} + r^{III} \quad (\text{V.65})$$

то для нового базиса она выразится:

$$W_{B+П} = r^{I'} \quad (\text{V.66})$$

Соотношение между скоростями найдем из равенства (V.56)

$$\begin{aligned} r^I &= r^{I'} + 2r^{II'} \\ r^{II} &= -r^{II'} - r^{III'} \\ r^{III} &= r^{III'} - r^{II'} \end{aligned} \quad (\text{V.67})$$

Мы видим, что так как величины r^I , r^{II} и r^{III} в левой части равенства (V.67) конечны, то и скорости реакции по пустым маршрутам $r^{II'}$ и $r^{III'}$ также конечны и не равны нулю. Неравенство нулю скорости реакции по пустому маршруту не противоречит понятию скорости ее, выраженной через число соответствующих пробегов реакции. Действительно, итоговое уравнение реакции по пустому маршруту в виде $0 = 0$ означает лишь одинаковость стехиометрических коэффициентов в обеих частях уравнения, указывая, что образуется то же количество эквивалентов данного вещества, что и превращается. Последнее видно и из того, что число пробегов реакции по пустому маршруту может быть выражено через число пробегов соответствующей стадии, которое должно быть конечно. Так, в базисе (V.61) число пробегов реакции по пустому маршруту II удобно выразить в соответствии с равенством (V.51) через число пробегов стадии 4:

$$r_4 - r_{-4} = 0 \cdot r^{I'} + (-1) r^{II'} \quad (V.68)$$

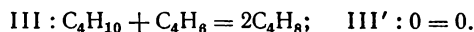
т. е.

$$r^{II'} = r_{-4} - r_4 \quad (V.69)$$

Если $r_{-4} - r_4 \neq 0$, то и $r^{II'} \neq 0$. Базис, в который входят лишь маршруты, описываемые только разными итоговыми уравнениями независимых реакций, а возможно, и пустые маршруты, называют стехиометрическим базисом [306]. Этим подчеркивается, что выбор такого базиса характеризует разные стехиометрические превращения компонентов реакции, которые можно назвать стехиометрическими маршрутами.

Рассмотрим еще один пример, упрощенно описав реакцию дегидрирования бутана каким-либо из двух базисов маршрутов [309] (другими направлениями реакции — крекингом и коксообразованием пренебрегается):

	I	II	III	I'	II'	III'
1. $C_4H_{10} + Z = C_4H_8Z + H_2$	1	1	0	1	1	-1
2. $C_4H_8Z = C_4H_8 + Z$	1	0	2	1	0	0
3. $C_4H_8Z = C_4H_6Z + H_2$	0	1	0	0	1	1
4. $C_4H_6Z = C_4H_6 + Z$	0	1	-1	0	1	0
5. $C_4H_{10} + Z + C_4H_6Z = 2C_4H_8Z$	0	0	1	0	0	1



Каждый из этих базисов с равной полнотой информации охватывает независимые маршруты (ранг матрицы стехиометрических чисел в обоих случаях равен трем). Однако первый базис не является стехиометрическим, так как маршрут III, хотя и независим, но отвечает итоговому уравнению, не удовлетворяющему условию независимости реакций. Действительно, уравнение реакции по третьему маршруту оказывается линейной комбинацией

уравнений первых двух маршрутов, $\text{III} = 2\text{I} - \text{II}$. Базис $\text{I}' - \text{III}'$ уже является стехиометрическим, в нем все реакции линейно независимы.

Этот базис образован трансформацией маршрутов: $\sigma_s^{\text{I}'} = \sigma_s^{\text{I}}$; $\sigma_s^{\text{II}'} = \sigma_s^{\text{II}}$; $\sigma_s^{\text{III}'} = \sigma_s^{\text{III}} - 2\sigma_s^{\text{I}} + \sigma_s^{\text{II}}$, следовательно, для перехода была использована матрица постоянных

$$\|C_{MN}\| = \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -2 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

Следовательно, для выражения скоростей реакции по маршрутам нового базиса необходимо учесть транспонированную матрицу

$$\|C_{NM}\| = \begin{vmatrix} 1 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

Отсюда скорости реакции выразятся:

$$\begin{aligned} r^{\text{I}} &= r^{\text{I}'} - 2r^{\text{III}'} \\ r^{\text{II}} &= r^{\text{II}'} + r^{\text{III}'} \\ r^{\text{III}} &= r^{\text{III}'} \end{aligned} \quad (\text{V.71})$$

т. е. опять при переходе от маршрута I к такому же маршруту I' в новом базисе и от II к II' величины скоростей реакции изменяются, а скорость ее по пустому маршруту не равна нулю.

Конечность скорости реакции по пустым маршрутам, разумеется, возможна только при сочетании их с другими непустыми маршрутами, по которым суммарная скорость накопления продуктов не равна нулю в отличие от пустых маршрутов. Если же базис содержит только пустые маршруты, то скорость реакции по ним всегда равна нулю, поскольку никакого накопления продуктов реакции в данной системе не происходит, изменение энергии Гиббса в ней равно нулю, а следовательно, система находится в равновесии [306].

Любой базис, в который входят маршруты, описываемые одинаковыми итоговыми уравнениями, позволяет указанным выше путем перейти к стехиометрическому базису. Использование стехиометрического базиса маршрутов оказывается удобным для кинетического анализа системы и для расчетов селективности процесса.

Таким образом, величина скорости реакции по данному маршруту имеет смысл только, если задан весь базис маршрутов.

Для описания суммарного химического превращения в системе Темкин [306] вводит понятие суммарного маршрута реакции. Для его образования необходимо перейти от маршрутов I, ..., N заданного базиса к новому — I', ..., M заменой только

одного из маршрутов (например, маршрута I) на маршрут (например, I') с набором стехиометрических чисел:

$$\sigma_s^{I'} = \frac{r^I \sigma_s^I}{\sum_N r^{(N)}} + \frac{r^{II} \sigma_s^{II}}{\sum_N r^{(N)}} + \dots + \frac{r^{(N)} \sigma_s^{(N)}}{\sum_N r^{(N)}} \quad (\text{V.72})$$

т. е. использовать матрицу

$$\|C_{MN}\| = \left\| \begin{array}{ccccc} \frac{r^I}{\sum r^{(N)}} & \frac{r^{II}}{\sum r^{(N)}} & \frac{r^{III}}{\sum r^{(N)}} & \dots & \frac{r^{(N)}}{\sum r^{(N)}} \\ 0 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{array} \right\|$$

Из сравнения с равенством (V.51) видно, что каждое из слагаемых правой части выражения (V.72) представляет собой долю суммарной скорости стадии s в данном маршруте относительно суммы скоростей реакции по всем маршрутам. Переходя к выражениям скорости реакции по маршрутам нового базиса, используя транспонированную матрицу

$$\|C_{NM}\| = \left\| \begin{array}{c} \frac{r^I}{\sum r^{(N)}} \quad 0 \quad 0 \dots 0 \\ \frac{r^{II}}{\sum r^{(N)}} \quad 1 \quad 0 \dots 0 \\ \frac{r^{III}}{\sum r^{(N)}} \quad 0 \quad 1 \dots 0 \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \frac{r^{(N)}}{\sum r^{(N)}} \quad 0 \quad 0 \dots 1 \end{array} \right\|$$

имеем

$$\begin{aligned} r^I &= \frac{r^I}{\sum_N r^{(N)}} r^{I'} \\ r^{II} &= \frac{r^{II}}{\sum_N r^{(N)}} r^{I'} + r^{II'} \\ r^{III} &= \frac{r^{III}}{\sum_N r^{(N)}} r^{I'} + r^{III'} \\ &\dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ r^{(N)} &= \frac{r^{(N)}}{\sum_N r^{(N)}} r^{(M)} + r^{(M)} \end{aligned} \quad (\text{V.73})$$

откуда

$$r^{I'} = \sum_N r^{(N)} \quad (V.74)$$

Таким образом возникает базис маршрутов, в котором имеется маршрут I' , называемый суммарным, скорость по которому равна сумме скоростей реакции по всем маршрутам первоначального базиса, а по всем остальным маршрутам нового базиса $r^{(M)} = 0$.

Поскольку скорость реакции по всем маршрутам нового базиса, кроме одного, равна нулю, очевидно скорость всего химического превращения в системе и характеризуется этим маршрутом. Если в общем случае первоначальный базис маршрутов (который для удобства будем считать стехиометрическим) описывается совокупностью независимых реакций (V.11), то, очевидно, все химическое превращение в системе может быть выражено суммой уравнений этих реакций с учетом доли скорости каждой из них в скорости общего превращения. Тогда мы имеем из (V.11) совокупность уравнений

[illegible]

сложив которую получаем итоговое уравнение нового суммарного маршрута, полностью описывающее все химическое превращение

(поскольку скорости реакции по остальным маршрутам равны нулю):

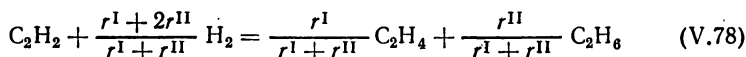
$$\begin{aligned} & \frac{\sum_N v_{N1} r^{(N)}}{\sum_N r^{(N)}} A_1 + \frac{\sum_N v_{N2} r^{(N)}}{\sum_N r^{(N)}} A_2 + \dots = \\ & = \frac{\sum_N v'_{N1} r^{(N)}}{\sum_N r^{(N)}} A'_1 + \frac{\sum_N v'_{N2} r^{(N)}}{\sum_N r^{(N)}} A'_2 + \dots \end{aligned} \quad (\text{V.76})$$

Разумеется, пустые маршруты здесь вклада не вносят.

Так, если перейти от базиса (V.57) к другому базису маршрутов I'' и II'', в котором $\sigma_s^{II} = \sigma_s^{II''}$, а маршрут I'' — суммарный, то имеем для него набор стехиометрических чисел $1 : 1 : 1 : r^I/(r^I + r^{II}) : r^{II}/(r^I + r^{II}) : 0$. Скорость реакции по новому маршруту I'' выразится:

$$r^{I''} = r^I + r^{II} \quad (\text{V.77})$$

а $r^{II''} = 0$. Химическое превращение опишется стехиометрическим уравнением суммарного маршрута:



причем селективность образования этилена и этана определится, соответственно, стехиометрическими коэффициентами при этих продуктах, $r^I/(r^I + r^{II})$ и $r^{II}/(r^I + r^{II})$.

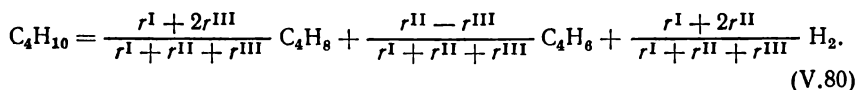
Если в базисе (V.70) заменить третий маршрут на суммарный, то получим

$$\sigma_s^{III''} = \frac{r^I}{r^I + r^{II} + r^{III}} \sigma_s^I + \frac{r^{II}}{r^I + r^{II} + r^{III}} \sigma_s^{II} + \frac{r^{III}}{r^I + r^{II} + r^{III}} \sigma_s^{II} \quad (\text{V.79})$$

$$\sigma_s^{I''} = \sigma_s^I \quad \sigma_s^{II''} = \sigma_s^{II}$$

$$r^{III''} = r^I + r^{II} + r^{III} \quad r^{I''} = r^{II''} = 0 \quad (\text{V.79a})$$

и стехиометрическое уравнение суммарного маршрута:



Естественно, что в таких итоговых уравнениях суммарных маршрутов стехиометрические коэффициенты переменны, показывая вклад скорости превращения каждого из реагентов и скорости образования каждого из продуктов в скорость суммарного превращения. Этот вклад и характеризует селективность процесса, подчеркивая ее кинетический смысл.

5. ТЕОРИЯ ГРАФОВ И СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ

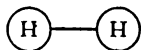
Для развития представлений о закономерностях сложных реакций оказалось весьма полезным применение одного из разделов линейной алгебры и топологии — теории графов. Основные положения теории можно найти в монографиях [332—335]. Она была использована Темкиным [307—309], а затем и другими авторами [336—340] для иллюстрации и анализа механизмов сложных реакций, а также вывода кинетических уравнений. Ранее графы были применены Кингом и Альтманом при выводе кинетических уравнений ферментативных реакций [341]. Остановимся сначала на основных понятиях теории графов.

Всякое графическое изображение конечного множества некоторых элементов и взаимосвязей между ними можно назвать графом. Графы характеризуют какое-то определенное состояние системы (план местности, карту электрических цепей, административное деление), взаимосвязи атомов в химических соединениях (структурные формулы, кристаллические структуры), план некоторых действий (расписание спортивных игр, карта путешествия, последовательность операций). Граф в общем случае состоит из **в е р ш и н** (узлов) — условных изображений составляющих его элементов и **р е б е р** — линий, соединяющих все или некоторые эти вершины. Вершины, соединенные данным ребром, называют **с м е ж н ы м и**. Ребра, имеющие определенное направление, указывающие на порядок взаимодействия вершин (направление пути, степень подчиненности и т. п.), называются ориентированными ребрами, они изображаются стрелками (около или на них). Граф, содержащий ориентированные ребра, именуют **о р и е н т и р о в а н н ы м** (орграфом). В нем каждому ребру может быть приписан определенный физический смысл. Возможно сочетание в графе ориентированных и неориентированных ребер.

Граф, состоящий из n не связанных между собой вершин, называют **нуль-графом** (вполне не связанным графом) и обозначают его 0_n . Так, изображение изолированного атома водорода



представляет собой нуль-граф 0_1 . Соединение атомов в молекулы позволяет представить их в виде **п о л н о г о** графа, в данном случае



где обе вершины связаны одним ребром. Таким образом, полный граф — совокупность вершин, в которой любая их пара соединена ребром (т. е. в любой паре вершины смежны).

Граф, который может быть изображен в плоскости так, что ребра его не пересекаются (кроме как в вершинах), является

плоским графом. Изображения всех структурных формул простых химических соединений, не содержащих макроциклов, представляют собой плоские графы. Граф на рис. 6а — плоский, так как может быть изображен без пересечения ребер на рис. 6б.

Если пара вершин соединяется более, чем одним ребром, то такие ребра называют **к р а т н ы м и**. Изображения молекул кислорода, азота или двуокиси углерода



являются графами, содержащими кратные ребра. Граф, в состав которого входят кратные ребра (возможно, наряду с другими)

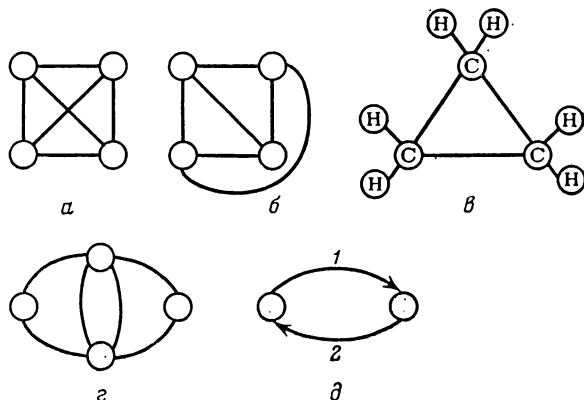


Рис. 6. Примеры графов.

именуют мультиграфом. Граф молекулы O_2 можно назвать 2-графом, молекулы N_2 — 3-графом. Ориентированный граф, не содержащий кратных ребер (т. е. не являющийся мультиграфом) называют **н а п р а в л е н н ы м** графом [333].

Число ребер, входящих в данную вершину и выходящих из нее характеризует **с т е п е н ь** вершины. Число ребер графа равно половине суммы степеней его вершин. Так, у графа CO_2 число ребер равно $\frac{1}{2} (1 \cdot 4 + 2 \cdot 2) = 4$, у графа циклопропана (рис. 6в) оно равно $\frac{1}{2} (3 \cdot 4 + 6 \cdot 1) = 9$. Граф **о д н о р о д е н** (регулярен), если степени всех его вершин одинаковы, степень их выражает и степень графа. Молекулу H_2 изображает граф 1-й степени, молекулу O_2 — граф 2-й степени, N_2 — граф 3-й степени, граф, изображающий молекулу CO_2 , неоднороден, степени его вершин С и О различны.

Линию, проходящую через вершины графа, не обязательно через все вершины, но не более одного раза через каждую, называют **д у г о й**. В отличие от ребра дуга может соединять более, чем две вершины (Берж [332] определяет дугу по другому — как ориентированное ребро). **М а р ш р у т** графа — чередующаяся

последовательность вершин и ребер, соединяющая начальную и конечную вершины. **Цепь** — путь по графу через ряд вершин с возможным повторным прохождением через некоторые из них, но не более одного раза по каждому из ребер, т. е. цепь — это маршрут без повторения ребер. Цепь элементарна, если она проходит через каждую из вершин не более одного раза, т. е. дуга является элементарной цепью или **путем** графа (маршрут без повторения вершин и ребер). Граф, в котором каждую вершину можно соединить с другой некоторой цепью, называется **связным графом**. Связный граф является полным графом, поскольку нет изолированных вершин. **Несвязный граф** — граф, в котором не все из его вершин можно соединить некоторой цепью. **Связные компоненты** — части графа, представляющие собой вершины, которые можно соединить некоторой цепью. Ребро, при удалении которого из связного графа возникают два отдельных связных компонента, называют **перешейком**.

Гранью является замкнутая часть графа, ограниченная разными вершинами и ребрами. Как и в геометрии, грань может быть бесконечной. Грани смежны, если между ними имеется хоть одно общее ребро. Внутри данной конечной грани не могут находиться другие грани, вершины или ребра. Графы, изображающие циклопарафиновые углеводороды, содержат по одной грани.

Замкнутая цепь называется **циклом**, т. е. это цепь, заканчивающаяся в той же вершине, что и начинается. Цикл, не содержащий повторяющихся вершин (кроме исходной), т. е. образованный элементарной цепью, является элементарным, простым циклом. В отличие от граней циклы могут включать внутри себя другие ребра с вершинами и грани, т. е. грань — минимальный цикл, не содержащий других циклов. Число конечных граней в графе равно числу его независимых циклов. Вершина 1-й степени, связанная с циклом, называется **висячей**. Граф, изображающий циклопропан (см. выше), имеет 1 цикл и 6 висячих вершин. При наличии висячей вершины невозможно обойти весь граф с возвращением в исходный пункт без прохождения дважды какого-либо из ребер.

Цикл, образованный одной вершиной, с выходящим и входящим в нее одним ребром, называется **петлей**.

Связный граф, не содержащий циклов, именуют **деревом**. Примером деревьев являются графы, изображающие структурные формулы парафинов. Совокупность деревьев образует **лес**, т. е. несвязный граф, не содержащий циклов. Реакция гидрокрекинга пропана может быть проиллюстрирована графом, в котором лес из двух деревьев (пропан и водород) превращается в лес из других деревьев (метан и этан). Так как кратные ребра образуют цикл, деревья не могут иметь кратных ребер.

Цепь, проходящая через все ребра графа (по определению — только по одному разу через каждое) называется **эйлеров-**

в о й цепью. Замкнутая эйлерова цепь образует э й л е р о в ц и к л, а содержащий его граф называют э й л е р о в ы м г р а ф о м. Граф может быть эйлеровым, если все его вершины имеют четные степени. Графы, изображающие циклопарафины, являются эйлеровыми. Если граф содержит две вершины нечетной степени, а остальные — четные, то может возникнуть эйлерова цепь (т. е. цепь, проходящая по всем ребрам, но заканчивающаяся не в исходной вершине). Элементарный цикл, которым охвачены все вершины графа (по определению элементарного цикла — по одному разу) называется г а м и л ь т о н о в ы м (образован гамильтоновой линией) и такой граф также называется гамильтоновым. Как и в эйлеровом графе, в нем ребра проходятся не более одного раза, но в отличие от него, не требуется прохождения через все ребра.

Графы и з о м о р ф н ы, если, независимо от их вида, они имеют одинаковую структуру, т. е. те же вершины и те же инцидентные им ребра. Естественно, что графы, изображающие циклогексан в конфигурациях «кресла» и «ванны», изоморфны. Циклы, имеющие на данном графе только общие вершины, но не общие ребра, называются б л о к а м и. Ц и к л о м а т и ч е с к о е ч и с л о (Δ) показывает наименьшее число ребер, которые должны быть удалены от связного графа, чтобы он превратился в дерево (т. е. не осталось ни одного цикла):

$$\Delta = l_R - l_S + 1 \quad (V.81)$$

где l_R и l_S — число ребер и вершин соответственно.

Цикломатическое число указывает на число независимых циклов в графе, например в графе, изображающем молекулу CO_2 , оно равно двум, в графе на рис. 6г оно равно трем, указывая на три конечных грани или три независимых цикла. Независимыми являются циклы, которые на данной графе не могут быть образованы линейной комбинацией других циклов.

Минимальное число красок, которыми можно раскрасить все смежные вершины графа в разные цвета, называют х р о м а т и ч е с к и м ч и с л о м χ . Максимальное хроматическое число равно 5 для плоского графа. В зависимости от значения χ графы именуют χ -хроматическими. Над графами могут быть произведены операции расширения в надграф — внедрение некоторых новых вершин в соответствующие ребра, так чтобы эти ребра превратились в цепь, а также сжатия — удаление некоторых вершин и ребер, переводящее граф в другой граф (подграф), содержащий меньше их количество.

Упомянем еще некоторые термины, относящиеся к ориентированным и направленным графам. Величине каждого ребра (ветви) графа может быть дана количественная характеристика в виде некоторого алгебраического выражения, называемого я р л ы к о м. Ярлык указывает на величину данного ребра. Произведение величин всех ребер есть величина графа, а величин ребер

в цикле — величина цикла. Так как здесь все ребра ориентированы, величина графа зависит от направлений ребер.

Любая из вершин графа может быть условно принята за начальную, и ее называют базой, или корнем, дерева графа. Базовым (корневым) деревом является цепь, проходящая через вершины дерева к базе и в ней заканчивающаяся. Таким образом, ориентированный граф может быть охарактеризован определенной системой уравнений. При этом величина маршрута графа выражается произведением величин ребер, причем величины кратных ребер (в данном направлении) складываются. Аналогичным образом, величиной дерева является произведение величин всех составляющих его ребер.

Базовый определитель графа (с базой в данной вершине) — важное понятие, характеризующее выбранный корень в виде характеристики суммы величин всех направленных к нему деревьев. Это — совокупность всех возможных деревьев (путей), направленных к базе так, чтобы каждое, по возможности, проходило через все вершины. Следовательно, базовый определитель данной вершины представляет собой совокупность всех возможных деревьев, направленных к этой вершине от других вершин графа, т. е. совокупности всех имеющихся ребер, направленных к базе, соединяющих все возможные вершины без образования циклов.

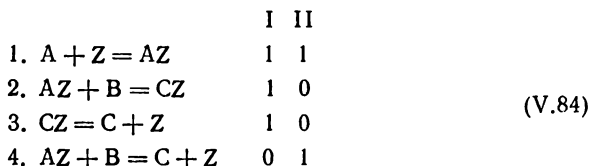
При этом все направленные к базе параллельные кратные ребра суммируются, а последовательные — перемножаются. Так, если ребрам графа на рис. 7а приданы указанные там ярлыки, то базовые определители первой, второй и третьей вершин D_1 , D_2 и D_3 выразятся следующим образом:

$$\begin{aligned} D_1 &= w_{-3} (w_{-1} + w_2) \\ D_2 &= w_{-3} (w_1 + w_{-2}) \\ D_3 &= w_3 (w_1 + w_{-2}) \end{aligned} \quad (V.82)$$

Изложенные понятия и представления теории графов используем прежде всего для иллюстрации с их помощью разных механизмов сложных реакций. Рассмотрим сначала реакцию



которая может осуществляться по двухмаршрутной схеме:



В ней, для простоты, будем сначала считать все стадии необратимыми. Эти превращения можно описать ориентированным графом на рис. 7б, придав его вершинам смысл промежуточных соединений (т. е. их символы), а ребрам — соответствующих стадий

(в изображении стабильных соединений нет необходимости). Однократному прохождению графа по ребру в направлении, указанном стрелкой, отвечает стехиометрическое число данной стадии, равное единице. Цикломатическое число этого графа равно 2, что соответствует двум независимым циклам, каждый из которых описывает соответствующий маршрут реакции. Таким

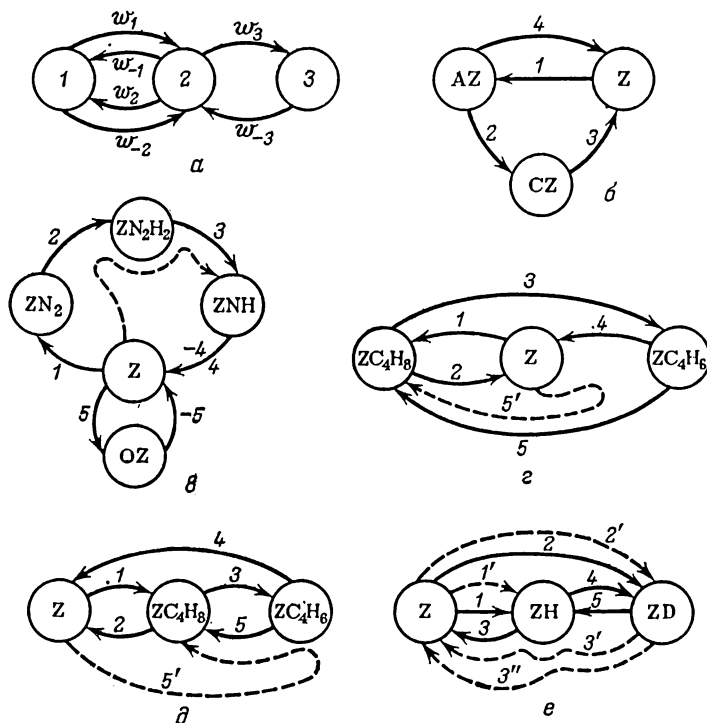


Рис. 7. Ориентированные графы.

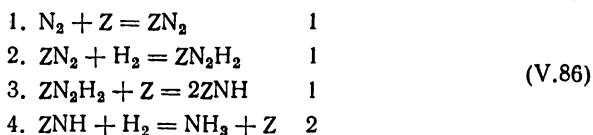
образом, независимые циклы на графе характеризуют соответствующие независимые маршруты реакции, количество которых указывает цикломатическое число графа. Общее ребро 1 как раз и выражает первую общую для обоих маршрутов стадию реакции. Если бы некоторые или все стадии этой реакции были обратимы, то на графе достаточно указать стрелками обратные направления стадий или же описать их отдельными ребрами в обратных направлениях. Стадии, которым соответствуют стехиометрические числа, равные нулю, на графе не входят в цикл.

Простейший граф, иллюстрирующий механизм гидрирования бензола, соответствующий схеме (V.33), выразится так, как показано на рис. бд.

Реакция синтеза аммиака



описана схемой [290] (справа — стехиометрические числа стадий):



Данная схема аналогична представленной выше схеме (IV.43), (IV.44). Механизм этой реакции иллюстрирует граф на рис. 7в. В нем один цикл соответствует одному независимому маршруту. Первые две стадии, характеризуемые ребрами 1 и 2, приводят к образованию промежуточных соединений ZN_2 и ZN_2H_2 . Третья стадия является нелинейной (т. е. в ней участвует более одного промежуточного вещества) с взаимодействием промежуточных соединений ZN_2H_2 и Z . Поэтому на графе после прохождения по ребру 4 возникает вторичное ребро $3'$, показанное пунктиром, выходящее из вершины



огигающее вершину



и заканчивающееся в вершине



Это вторичное ребро указывает на образование второй частицы ZNH . Для замыкания цикла необходимо вновь пройти по ребру 4, что и выражает стехиометрическое число стадии 4, равное двум. Прохождение по вторичному ребру не влияет на стехиометрическое число стадии. Таким образом, ребро графа, характеризующее стадию s , проходит в данном направлении столько раз, каково стехиометрическое число σ_s , а общее число вторичных ребер вместе с первичными указывает на число частиц промежуточных соединений, образующихся в данной стадии.

При отравлении кислородом или парами воды возникает новая равновесная стадия [156, 343]:



Эту стадию на графе рис. 7в описывает ребро 5 с висячей вершиной.

Изобразим базис маршрутов I—III схемы (V.70) графом на рис. 7г. В нем цикл из ребер 1 и 2 соответствует маршруту I, цикл из ребер 1—3—4 — маршруту II (направления прохождения ребер здесь соответствуют стрелкам), цикл III начинается прохождением по ребру 2, затем по ребру 4 в обратном направлении

(соответственно стехиометрическому числу стадии — 1) и далее по ребру 5. Так как стадия 5 нелинейна, из вершины



вновь проходится ребро 2, это повторное прохождение отвечает стехиометрическому числу стадии 2, равному двум, и, наконец, из вершины



вновь замыкается цикл в вершину



прохождением по вторичному ребру, огибающему вершины



что соответствует образованию в стадии 5 двух частиц ZC_4H_8 .

Переход к стехиометрическому базису I'—III' той же схемы (V.70), не изменяя на графе прохождения циклов I и II, приводит вместо цикла III к циклу III' (характеризующему пустой маршрут) по ребрам 3—5—(—1) и возвращение в вершину



вторичным ребром 5. Изображенному выше графу эквивалентен изоморфный ему граф на рис. 7д, в котором вершины



переставлены.

Реакция изотопного обмена водорода с дейтерием $\text{H}_2 + \text{D}_2 = 2\text{HD}$ может быть описана базисом маршрутов, характеризующим механизмы Бонхоффера — Фаркаса и Или — Ридила, ее иллюстрирует граф на рис. 7е, соответствующий схеме:

	I	II	III	
1. $\text{H}_2 + 2\text{Z} = 2\text{HZ}$	1	0	1	
2. $\text{D}_2 + 2\text{Z} = 2\text{DZ}$	1	0	—1	
3. $\text{HZ} + \text{DZ} = \text{HD} + 2\text{Z}$	2	0	0	
4. $\text{HZ} + \text{D}_2 = \text{HD} + \text{DZ}$	0	1	2	
5. $\text{DZ} + \text{H}_2 = \text{HD} + \text{HZ}$	0	1	0	(V.88)

На этом графе маршрут I характеризует цикл движения по ребрам $1-3-2'$ — вторичное ребро $1'$ — вновь $3-2$ — вторичное ребро $3'$ — вторичное ребро $2'$ — вторичное ребро $3''$. Маршрут II отражает цикл, замыкаемый ребрами $1-4-5-(-1)-2-(-2)$. Здесь символами -1 и -2 изображается движение по ребрам 1 и 2 в обратных направлениях, что компенсирует движение по этим же

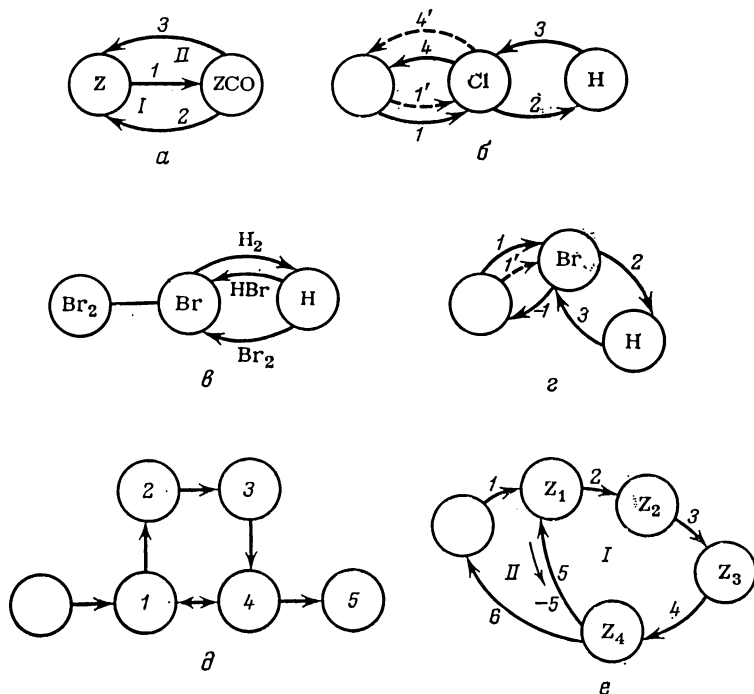
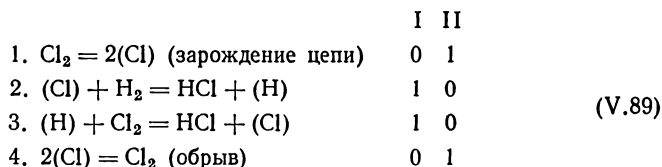


Рис. 8. Базисы маршрутов на графах.

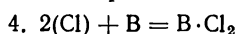
ребрам в прямом направлении и приводит к значениям стехиометрических чисел стадий 1 и 2 по данному маршруту, равным нулю. Маршрут III выражается циклом с движением по ребрам $1-4-(-2)-1'-4-(-2')$. В этом случае движение по ребру 2 в обратном направлении означает стехиометрическое число 2-й стадии, равное -1 , а движение по вторичному ребру $2'$ в обратном направлении показывает нелинейность стадии, приводящей к образованию двух промежуточных частиц Z.

Базис маршрутов (V.45) иллюстрирует граф на рис. 8а с циклами I по ребрам $1-2$ и II по ребрам $1-3$. Как видно, здесь маршрут III с движением по ребрам $2-(-3)$ не является независимым, поскольку соответствующий ему цикл представляет собой разность циклов I—II, т. е. сложение первого с обратным направлением второго цикла. Действительно, цикломатическое число графа равно 2, указывая на два (а не три) независимых маршрута.

Для описания на графе стадий, в которых промежуточные вещества не участвуют или не образуются, Темкин [307] ввел понятие «нуль-вещества» с концентрацией равной единице, условно заменяющего промежуточные соединения, но не влияющего на скорости этих стадий. Введение нуль-вещества дает возможность описать на графах гомогенные и, в частности, цепные реакции. Так, рассмотрим классическую реакцию взаимодействия водорода с хлором, представив ее базисом маршрутов

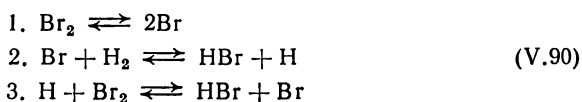


Стадия 4 может быть заменена эквивалентной ей стадией связывания атомов хлора ингибитором В, например



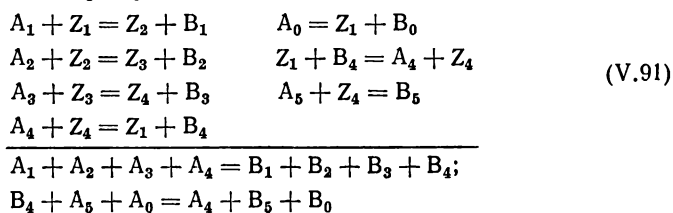
В этом базисе маршрут I характеризует развитие цепи, маршрут II — пустой, описывающий зарождение цепи и обрыв ее на стенках или ингибитором (стадии I и 4 имеют разную природу и потому не объединены в одну обратимую стадию). Такой базис иллюстрирует граф на рис. 86. Маршруту I соответствует цикл по ребрам 2—3, маршруту II — по ребрам 1—4 и вторичным ребрам 1'—4' (для учета двух промежуточных частиц).

Христиансен [118] ранее использовал графические иллюстрации последовательностей реакций без представлений теории графов. Так, взаимодействие водорода с бромом, трактуемое в виде последовательности



изображается фактически также графом на рис. 8в, который на основе изложенных здесь правил следовало бы выразить в несколько иной форме — тоже с висячей пустой вершиной и стехиометрическим числом стадии 1, равным нулю, как показано на рис. 8г.

Христиансен рассматривает также совокупность реакций в виде «главной» и «побочной», представляющих собой, соответственно, «замкнутую» и «открытую» последовательности:



Они изображены графически на рис. 8д.

Такая совокупность, называемая Христиансенем разветвленной последовательностью, фактически описывает многомаршрутную реакцию. Она может быть представлена базисом маршрутов.

	I	II
1. $A_0 = Z_1 + B_0$	0	1
2. $Z_1 + A_1 = Z_2 + B_1$	1	0
3. $Z_2 + A_2 = Z_3 + B_2$	1	0
4. $Z_3 + A_3 = Z_4 + B_3$	1	0
5. $Z_4 + A_4 = Z_1 + B_4$	1	-1
6. $Z_4 + A_5 = B_5$	0	1

(V.92)

и графом (см. рис. 8е), что более удобно и информативно.

Здесь мы рассмотрели иллюстративное применение теории графов, на основе чего удобно проследить последовательности стадий многомаршрутных реакций. Далее будут обсуждены также и возможности применения графов для подхода к выводу кинетических уравнений сложных реакций.

6. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЙ

В предыдущей главе были даны примеры вывода кинетических уравнений из условий Боденштейна в простых случаях. Кинетические уравнения сложных реакций в стационарных режимах могут быть получены из уравнений стационарности (V.51), связывающих суммарную скорость стадии со скоростями реакций по маршрутам. Основной трудностью здесь является исключение концентраций промежуточных соединений, с тем чтобы получаемое уравнение связывало только определяемые в кинетических опытах скорости реакции и концентрации ее компонентов.

Для одномаршрутных реакций той же цели служит равенство (V.48), и основной задачей является выражение скорости соответствующей медленной стадии так, чтобы оно не содержало концентраций промежуточных соединений. Скорости элементарной стадии в прямом и обратном направлениях могут быть выражены с помощью закона действующих масс, а для поверхностных реакций в идеальном адсорбированном слое — законом действующих поверхностей (см. гл. 11). Для реакций в реальных адсорбированных слоях закон действующих поверхностей применим только при рассмотрении процесса на группе мест поверхности, на которых энергия связи в промежуточных соединениях изменяется лишь на бесконечно малую величину и отсутствуют другие факторы, вызывающие отклонения от закономерностей идеального слоя. Однако если реакция протекает в области малых или больших заполнений поверхности, то закономерности в идеальном и реальном адсорбированных слоях могут формально не отли-

чаться, что в таких случаях облегчает вывод кинетических уравнений.

Простейший пример перехода от закона действующих поверхностей к кинетическому уравнению реакции окисления водорода был дан в гл. II. Таким же путем получаются уравнения и для других случаев одномолекулярных реакций, протекающих через лимитирующую стадию.

Другим простым случаем для реакций в реальном адсорбированном слое является синтез аммиака. При не очень большом удалении от равновесия на разных металлических катализаторах реакция (V.85) осуществляется в области средних покрытий поверхности через медленную стадию 1 схемы (V.86) с последующим взаимодействием адсорбированного азота с водородом в быстрых стадиях [162, 170]. Поэтому в соответствии с равенством (V.48) скорость процесса может быть выражена скоростью стадии 1, у которой стехиометрическое число равно единице. Скорость этой стадии в прямом и обратном направлениях в соответствии с теорией процессов на неоднородных поверхностях [17] выразится разностью

$$r_1 - r_{-1} = k_1 P_{N_2} p^{-m'} - k_{-1} p^{1-m'} \quad (V.93)$$

где P_{N_2} — парциальное давление азота; p — летучесть его в поверхностном слое; $0 < m' < 1$.

Летучесть поверхностного слоя азота может быть выражена адсорбционно-химическим равновесием (IV.47) его с водородом и аммиаком в быстрых стадиях. Отсюда и получается кинетическое уравнение Темкина — Пыжева [170] при $m' = 0,5$:

$$r = \vec{k} P_{N_2} \frac{P_{H_2}^{1,5}}{P_{NH_3}} - \overleftarrow{k} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1,5}} \quad (V.94)$$

Как видно, концентрация промежуточного соединения N_2Z была выражена через летучесть поверхностного слоя, а от последней, с учетом соотношений, определяемых адсорбционно-химическим равновесием быстрых стадий, перешли к кинетическому уравнению. Различные пути получения кинетических уравнений при разных механизмах одномолекулярных реакций были рассмотрены нами в монографии [17].

Темкин [306], комбинируя уравнения стационарности (V.51), дал общее уравнение скорости стационарной реакции, учитывающее протекание ее по разным маршрутам:

$$\begin{aligned} \sum_N r^{(N)} \left(\frac{\sigma_{s_1}^{(N)}}{r_{s_1}} + \frac{r_{-s_1} \sigma_{s_2}^{(N)}}{r_{s_1} r_{s_2}} + \dots + \frac{r_{-s_1} r_{-s_2} \dots r_{-s_{m-1}} \sigma_{s_m}^{(N)}}{r_{s_1} r_{s_2} \dots r_{s_m}} \right) = \\ = 1 - \frac{r_{-s_1} r_{-s_2} r_{-s_3} \dots r_{-s_m}}{r_{s_1} r_{s_2} r_{s_3} \dots r_{s_m}} \end{aligned} \quad (V.95)$$

Индексы s_1, s_2, \dots, s_m указывают на номера m стадий, выбранных произвольно из общего числа стадий M в любом порядке, не зависящем от последовательности их в стадийной схеме реакции, в прямом или обратном направлениях. Оно может быть написано и в другой форме [309]:

$$\sum_N r^{(N)} \left(\sigma_{s_1}^{(N)} r_{s_2} \cdots r_{s_m} + r_{-s_1} \sigma_{s_2}^{(N)} r_{s_3} \cdots r_{s_m} + \cdots + r_{-s_1} r_{-s_2} \cdots r_{-s_{m-1}} \sigma_{s_m}^{(N)} \right) = \\ = r_{s_1} r_{s_2} \cdots r_{s_m} - r_{-s_1} r_{-s_2} \cdots r_{-s_m} \quad (\text{V.96})$$

Для одномолекулярной реакции или для скорости реакции по суммарному маршруту эти уравнения переходят в более простые:

$$r \left(\frac{\sigma_{s_1}}{r_{s_1}} + \frac{r_{-s_1} \sigma_{s_2}}{r_{s_1} r_{s_2}} + \cdots + \frac{r_{-s_1} r_{-s_2} \cdots r_{-s_{m-1}} \sigma_{s_m}}{r_{s_1} r_{s_2} \cdots r_{s_m}} \right) = \\ = 1 - \frac{r_{-s_1} r_{-s_2} \cdots r_{-s_m}}{r_{s_1} r_{s_2} \cdots r_{s_m}} \quad (\text{V.97})$$

или после преобразования

$$r = \frac{r_{s_1} r_{s_2} \cdots r_{s_m} - r_{-s_1} r_{-s_2} \cdots r_{-s_m}}{\sigma_{s_1} r_{s_2} \cdots r_{s_m} + r_{-s_1} \sigma_{s_2} r_{s_3} \cdots r_{s_m} + \cdots + r_{-s_1} r_{-s_2} \cdots r_{-s_{m-1}} \sigma_{s_m}} \quad (\text{V.98})$$

Написанные уравнения в ряде случаев могут быть существенно упрощены. Так, при необратимости хотя бы одной из выбранных стадий правые части уравнений (V.95) и (V.97) превращаются в единицу, соответственно исчезают вторые слагаемые правой части уравнения (V.96) и в числителе уравнения (V.98). Если все выбранные стадии необратимы, то уравнения (V.95) и (V.96) переходят в уравнения стационарности (V.51) при $r_{-s} = 0$.

Для быстрых стадий величины их скоростей в числителе и в знаменателе могут быть сокращены (для них $r_s \approx r_{-s}$), а первым слагаемым левой части приведенных уравнений в скобках можно пренебречь по сравнению с другими слагаемыми (так как абсолютная величина скорости быстрой стадии в данном направлении значительно больше скоростей медленных стадий). Все слагаемые, содержащие скорости необратимых стадий в обратном направлении, естественно также выпадают, как и те, в которые входят скорости стадий со стехиометрическими числами по данному маршруту, равными нулю. Поэтому и возникает многообразие уравнений, удобство решения которых зависит также от выбранной совокупности стадий.

В эти выражения, естественно, входят концентрации промежуточных соединений, участвующих в выбранных стадиях. Однако в силу возможности произвольного выбора стадий и их нумерации может решаться система подобных уравнений, для чего их понадобится столько, сколько имеется разных промежуточных соединений. Как будет видно дальше, такому выбору может помочь изображение реакций в виде графов.

Особенностью уравнения (V.95) является то, что в нем во все слагаемые, кроме первого, входят отношения скоростей предшествующих стадий в обратном направлении и последующих стадий в прямом направлении. Так как промежуточные соединения, образуемые в предшествующих стадиях, превращаются дальше в последующих стадиях, концентрации таких соединений входят в числитель и знаменатель соответствующих выражений, а потому сокращаются. Следовательно, каждое выражение скорости реакции (V.96) содержит только концентрацию того промежуточного соединения, которое участвует в стадии, выбранной за стадию s_1 (скорость ее входит в первое слагаемое только в знаменатель). Поэтому выбирая поочередно в качестве стадии s_1 разные стадии данной схемы реакции и имея тем самым разные их последовательности, можно получить определенную систему уравнений. Решение этой системы даст возможность выразить неизвестные — концентрации промежуточных соединений и скорость реакции через другие известные величины.

Для иллюстрации рассмотрим вновь реакцию (V.83), считая ее протекающей по схеме (V.84) только по маршруту I. Выберем последовательность стадий, сначала соответствующей написанной схеме, т. е. $s_1 = 1$, $s_2 = 2$ и $s_3 = 3$. Тогда из уравнения (V.97) имеем уравнение

$$r \left(\frac{1}{r_1} + \frac{r_{-1}}{r_1 r_2} + \frac{r_{-1} r_{-2}}{r_1 r_2 r_3} \right) = 1 - \frac{r_{-1} r_{-2} r_{-3}}{r_1 r_2 r_3} \quad (\text{V.99})$$

Затем выберем другую последовательность, считая $s_1 = 2$; $s_2 = 3$; $s_3 = 1$. Тогда

$$r \left(\frac{1}{r_2} + \frac{r_{-2}}{r_2 r_3} + \frac{r_{-2} r_{-3}}{r_1 r_2 r_3} \right) = 1 - \frac{r_{-1} r_{-2} r_{-3}}{r_1 r_2 r_3} \quad (\text{V.100})$$

Наконец, выберем $s_1 = 3$; $s_2 = 1$; $s_3 = 2$, при этом:

$$r \left(\frac{1}{r_3} + \frac{r_{-3}}{r_1 r_3} + \frac{r_{-1} r_{-3}}{r_1 r_2 r_3} \right) = 1 - \frac{r_{-1} r_{-2} r_{-3}}{r_1 r_2 r_3} \quad (\text{V.101})$$

Выражая скорости стадий с помощью закона действующих масс, получаем после необходимых сокращений:

$$\frac{r}{k_1 P_A [Z]} \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_2 P_B} + \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_2 k_3 P_B} \right) = 1 - \frac{k_{-1} k_{-2} k_{-3} P_C}{k_1 k_2 k_3 P_A P_B} \quad (\text{V.102})$$

$$\frac{r}{k_2 P_B [AZ]} \left(1 + \frac{k_{-2}}{k_3} + \frac{k_{-2} k_{-3} P_C}{k_1 k_3 P_A} \right) = 1 - \frac{k_{-1} k_{-2} k_{-3} P_C}{k_1 k_2 k_3 P_A P_B} \quad (\text{V.103})$$

$$\frac{r}{k_3 [CZ]} \left(1 + \frac{k_{-3}}{k_1 P_A} + \frac{k_{-1} k_{-3} P_C}{k_1 k_2 P_A P_B} \right) = 1 - \frac{k_{-1} k_{-2} k_{-3} P_C}{k_1 k_2 k_3 P_A P_B} \quad (\text{V.104})$$

где P_A , P_B , P_C — парциальные давления компонентов реакции; $[Z]$, $[AZ]$, $[CZ]$ — концентрации промежуточных соединений.

Эти три уравнения вместе с уравнением баланса концентраций промежуточных соединений (нормированном к единице)

$$[Z] + [AZ] + [CZ] = 1 \quad (\text{V.105})$$

и позволяют найти неизвестные величины $[Z]$, $[AZ]$ и $[CZ]$, после чего перейти к выражению скорости реакции, содержащему только определяемые в кинетических опытах характеристики. При необратимости всех стадий получается кинетическое уравнение

$$r = k_1 k_2 k_3 \frac{P_A P_B}{k_1 k_3 P_A + k_2 k_3 P_B + k_1 k_2 P_A P_B} \quad (V.106)$$

Этот пример показывает путь использования уравнения (V.97) для нахождения кинетических уравнений одномаршрутных реакций.

Для многомаршрутных реакций необходимо найти выражения скорости реакции по каждому из независимых маршрутов выбором разных последовательностей стадий. Использование системы уравнений, вытекающих из уравнения (V.95), при разных последовательностях стадий с подстановкой соответствующих выражений скоростей стадий позволит исключить концентрации промежуточных соединений и получить выражения скоростей реакции по каждому из маршрутов. При выводе кинетических уравнений целесообразно рассматривать стехиометрический базис маршрутов. Кинетические уравнения могут быть представлены в виде скоростей накопления соответствующих продуктов [равенство (V.52)]. Тогда, естественно, скорости реакции по пустым маршрутам не учитываются. Удобным путем может быть рассмотрение реакции по суммарному маршруту, тогда в уравнении стационарных реакций учитывается лишь скорость по этому маршруту, поскольку по остальным маршрутам данного базиса она равна нулю.

Возвратимся вновь к реакции (V.83), описываемой двухмаршрутной схемой (V.84), считая теперь все стадии, кроме первой, необратимыми. Напишем для нее систему уравнений, исходя из общего уравнения (V.95), выбрав поочередно в качестве последовательностей $s_1 - s_2 - s_3 - s_4$ стадии 1—2—3—4; 2—3—4—1; 3—4—1—2 и 4—3—2—1:

$$\begin{aligned} r^I \left(\frac{1}{r_1} + \frac{r_{-1}}{r_1 r_2} \right) + \frac{r^{II}}{r_1} &= 1 \\ \frac{r^I}{r_2} &= 1; \quad \frac{r^I}{r_3} = 1; \quad \frac{r^{II}}{r_4} = 1 \end{aligned} \quad (V.107)$$

Отсюда получим, учтя выражения скоростей стадий:

$$\begin{aligned} r^I \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_2 P_B} \right) + r^{II} &= k_1 P_A [Z] \\ r^I &= k_2 P_B [AZ] \\ r^I &= k_3 [CZ] \\ r^{II} &= k_4 P_B [AZ] \end{aligned} \quad (V.108)$$

Решая совместно эти уравнения вместе с условием баланса (V.105), находим выражения скоростей реакции по обоим маршрутам:

$$\begin{aligned} r^I &= \frac{k_1 k_2 k_3 P_A P_B}{k_{-1} k_3 + k_1 k_3 P_A + k_3 (k_2 + k_4) P_B + k_1 k_2 P_A P_B} \\ r^{II} &= \frac{k_1 k_3 k_4 P_A P_B}{k_{-1} k_3 + k_1 k_3 P_A + k_3 (k_2 + k_4) P_B + k_1 k_2 P_A P_B} \end{aligned} \quad (V.109)$$

Скорость накопления продукта С в соответствии с равенством (V.52) выразится $W_C = r^I + r^{II}$, т. е.

$$W_C = \frac{k_1 k_3 (k_2 + k_4) P_A P_B}{k_{-1} k_3 + k_1 k_3 P_A + k_3 (k_2 + k_4) P_B + k_1 k_2 P_A P_B} \quad (V.110)$$

К этим же выражениям можем придти непосредственно, учитывая равенства (V.51), из которых вытекает система уравнений:

$$\begin{aligned} k_1 P_A [Z] - k_{-1} [AZ] &= r^I + r^{II} \\ k_2 P_B [AZ] &= r^I \\ k_3 [CZ] &= r^I \\ k_4 P_B [AZ] &= r^{II} \end{aligned} \quad (V.111)$$

вместе с уравнением баланса (V.105).

Перейдем теперь к стехиометрическому базису маршрутов той же реакции, заменив маршрут II схемы (V.84) на маршрут II' с набором стехиометрических чисел 0 : 1 : 1 : -1. Новому базису при выборе той же последовательности стадий, что и в предыдущем случае, соответствует система уравнений:

$$\begin{aligned} r^{I'} \left(1 + \frac{k_{-1}}{k_2 P_B} \right) + r^{II'} \frac{k_{-1}}{k_2 P_B} &= k_1 [A] [Z] \\ r^{I'} + r^{II'} &= k_2 P_B [AZ] \\ r^{I'} + r^{II'} &= k_3 [CZ] \\ r^{II'} &= -k_4 P_B [AZ] \end{aligned} \quad (V.112)$$

Решая ее вместе с уравнением (V.105), получаем

$$\begin{aligned} r^{I'} &= \frac{k_1 k_3 (k_2 + k_4) P_A P_B}{k_{-1} k_3 + k_1 k_3 P_A + k_3 (k_2 + k_4) P_B + k_1 k_2 P_A P_B} \\ r^{II'} &= - \frac{k_1 k_3 k_4 P_A P_B}{k_{-1} k_3 + k_1 k_3 P_A + k_3 (k_2 + k_4) P_B + k_1 k_2 P_A P_B} \end{aligned} \quad (V.113)$$

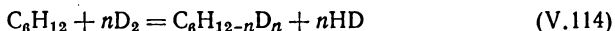
В данном случае $W_C = r^{I'}$, т. е., естественно, равенство (V.110) вновь выполняется. В справедливости выражений (V.113) можно также убедиться, используя равенства (V.54) и (V.56). Действительно, при переходе к стехиометрическому базису мы имели $\sigma_s^{I'} = \sigma_s^I$ и $\sigma_s^{II'} = \sigma_s^I - \sigma_s^{II}$, т. е. $C_{11} = C_{21} = 1$; $C_{12} = 0$ и $C_{22} = -1$. Отсюда должно быть $r^I = r^{I'} + r^{II'}$ и $r^{II} = -r^{II'}$, что как раз соответствует уравнениям (V.110) и (V.113). Перейдем к суммарному маршруту I'', оставив маршрут II без изменения [см. равенства (V.72)–(V.74)]. Тогда набор стехиометрических чисел стадий по новому маршруту выразится: 1 : $r^I/(r^I +$

$+r^{11}) : r^1/(r^1 + r^{11}) : r^{11}/(r^1 + r^{11})$, и мы получим уравнение скорости реакции по суммарному маршруту, аналогичное (V.113), и скорости накопления продукта С, равной скорости реакции по этому же маршруту, т. е. равенство (V.110). Это еще раз показывает, что произвол в выборе базиса маршрутов никак не сказывается на объективном характере получаемых при анализе таких маршрутов кинетических закономерностей.

Если концентрации промежуточных соединений могут быть выражены через концентрации других компонентов реакции (например, доли поверхности катализатора, занимаемые промежуточными веществами при наличии адсорбционного равновесия в соответствии с законом адсорбции), то скорости реакции по каждому из маршрутов могут быть найдены с помощью уравнения стационарности стадий (V.51). Так, для базиса маршрутов (V.57) скорость реакции по маршруту 1 может быть выражена скоростью стадии 4 либо стадии 2 или 3, но за вычетом скорости стадии 5, которая характеризует скорость процесса по второму маршруту (т. е. выбираются стадии, стехиометрические числа которых по другому маршруту равны нулю).

В работе [339] с помощью теории конечных графов [345] показано, что всегда можно выбрать базис маршрутов, каждый из которых содержит, по крайней мере, одну стадию, не входящую в другие маршруты.

Примером многомаршрутного процесса может служить реакция изотопного обмена водорода с дейтерием в циклогексане:



где $n = 1 \div 12$.

При температурах, близких к комнатным, на никеле и платине в начальных стадиях образуются одновременно все дейтероциклогексаны [265]. Реакция описывается стехиометрическим базисом из 12-ти маршрутов, каждый из которых характеризует образование соответствующего дейтероциклогексана $d_n\text{-C}_6\text{H}_{12}$. Общей для всех маршрутов является поверхностная стадия



со стехиометрическими числами по всем маршрутам, равными единице. В согласии с уравнением (V.51) скорость расходования циклогексана выражается кинетическим уравнением

$$-W_{\text{C}_6\text{H}_{12}} = k \frac{P_{\text{C}_6\text{H}_{12}} P_{\text{D}_2}^{0,5}}{(P_{\text{C}_6\text{H}_{12}}^0 + k' P_{\text{D}_2}^{0,5})^2} \quad (\text{V.116})$$

а скорости по каждому из маршрутов — тем же уравнением, в которое вместо константы k входят константы $k_n = \alpha_n k$, причем α_n соответствует вкладу данного N -ого маршрута в суммарную скорость расходования циклогексана. Аналогичные кинетические закономерности проявляются и при изотопном обмене в других гомологах циклогексана [266].

Получению кинетических уравнений многомаршрутных реакций может существенно помочь теория графов [307—309, 336—340]. Анализ графа, изображающего стадийную схему реакции, с обходом по разным его циклам из различных вершин облегчает выбор наиболее удобной последовательности стадий для вывода кинетического уравнения. Как указывалось выше, при выборе последовательностей стадий целесообразно, чтобы концентрации всех промежуточных соединений, кроме одного, сокращались. При движении по графу сокращение концентрации соответствующего промежуточного соединения эквивалентно однократному прохождению по ребру, входящему в данную вершину, символизирующую это промежуточное соединение, и выходящему из нее. Если реакция содержит необратимые стадии, то движение прерывается на первой из них, и в обходе всего графа нет необходимости. При обратимости реакции все ее стадии обратимы и включение скоростей всех стадий с сокращением промежуточных соединений (кроме одного) требует однократного прохождения по всем ребрам графа. Такой граф должен содержать эйлеровы циклы. В отсутствие эйлеровых графов при выводе уравнений обратимая реакция может быть формально разложена на необратимые стадии [308].

Использование графов делает наглядным и очевидным выбор последовательностей стадий. Так, для реакции (V.83) легко получается система уравнений, аналогичная (V.107), при обходе графа на рис. 7б по циклам в последовательностях: $s_1 = 1$, $s_2 = 2$, $s_3 = 3$; $s_1 = 2$, $s_2 = 3$, $s_3 = -1$; $s_1 = 3$, $s_2 = -4$, $s_3 = 2$ и, наконец, $s_1 = 4$, $s_2 = 1$.

Снаговский и Аветисов [190, 340] при выводе кинетических уравнений для разных простых механизмов реакций иллюстрируют и классифицируют эти механизмы с помощью графов. Ограничиваясь реакциями, включающими только линейные стадии (т. е. в которых образуется и превращается по одному промежуточному соединению), авторы разделяют рассматриваемые механизмы на следующие типы.

1. Реакции, протекающие только через адсорбционно-десорбционные стадии, в которых участвует два промежуточных вещества. Такие механизмы иллюстрируют графы на рис. 6д и 8а.

2. Реакции, в которых участвует более 2-х промежуточных соединений, также протекающие только через адсорбционно-десорбционные стадии (графы на рис. 7а и 9а).

3. Реакции, состоящие не только из адсорбционно-десорбционных стадий, но и равновесных стадий превращения одного промежуточного соединения в другое (графы на рис. 9б и 9в).

4. Реакции, содержащие также равновесные стадии адсорбционно-десорбционного характера или превращений одного промежуточного соединения в другое (такие равновесные стадии изображают ребра, идущие к висячим вершинам, рис. 9г, 9д, 9е и 10а).

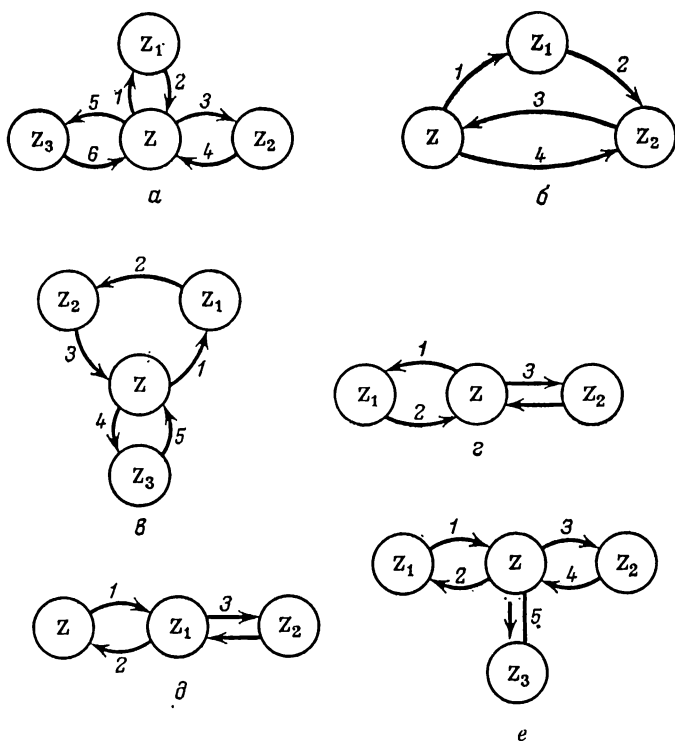


Рис. 9. Графы разных механизмов реакций.

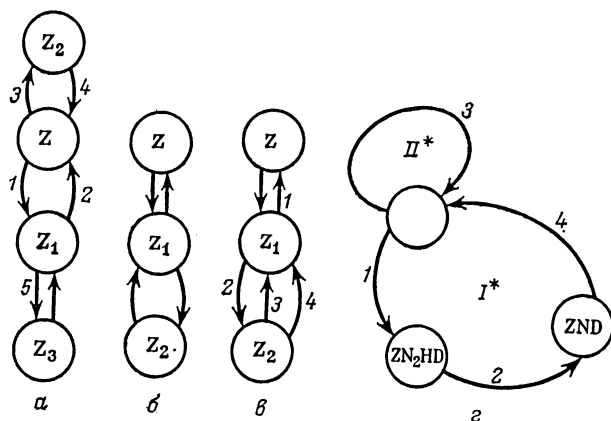


Рис. 10. Графы, иллюстрирующие равновесные стадии и перенос изотопов.

5. Реакции, содержащие равновесную адсорбционно-десорбционную стадию и несколько стадий превращений промежуточных соединений (графы на рис. 106 и 10в).

Для таких типов механизмов авторы вывели кинетические уравнения реакций на неоднородных поверхностях катализаторов, чем можно пользоваться при обработке кинетических данных, когда подобные механизмы реализуются.

Для вывода кинетических уравнений реакций, характеризующихся линейными механизмами (т. е. состоящими только из линейных стадий), рядом авторов использованы ориентированные графы. С этой целью каждому ребру оргграфа в качестве ярлыка придается частота соответствующей стадии («вес стадии») [118] w_s , т. е. отношение скорости этой стадии к концентрации участвующего в ней промежуточного соединения. Отсюда величины базовых определителей каждой вершины графа могут быть выражены величинами деревьев, сходящихся к этой вершине, в виде сумм произведений соответствующих частот стадий. Примером этого является система уравнений (V.82) для базовых определителей графа на рис. 7а. Для схемы реакции (V.84), иллюстрируемой графом рис. 7б, если по-прежнему считать все стадии ее необратимыми, кроме первой, имеем выражения базовых определителей:

$$\begin{aligned} D_Z &= w_3 w_3 + w_3 w_4 + w_{-1} w_3 = k_3 (k_2 + k_4) P_B + k_{-1} k_3 \\ D_{AZ} &= w_1 w_3 = k_1 k_3 P_A \\ D_{CZ} &= w_1 w_2 = k_1 k_2 P_A P_B \end{aligned} \quad (V.117)$$

Графу христиансеновской последовательности (V.92), изображенному на рис. 8е, отвечают (стадия 5 обратима) значения базовых определителей вершин:

$$\begin{aligned} D_0 &= w_3 w_4 w_6 (w_2 + w_{-5}) = k_3 k_4 k_6 P_{A_2} P_{A_3} P_{A_4} (k_2 P_{A_1} + k_{-5} P_{B_4}) \\ D_{Z_1} &= w_1 w_3 w_4 (w_5 + w_6) = k_1 k_3 k_4 P_{A_0} P_{A_2} P_{A_3} (k_5 P_{A_4} + k_6 P_{A_5}) \\ D_{Z_2} &= w_1 w_2 w_4 (w_5 + w_6) = k_1 k_2 k_4 P_{A_0} P_{A_1} P_{A_3} (k_5 P_{A_4} + k_6 P_{A_5}) \\ D_{Z_3} &= w_1 w_2 w_3 (w_5 + w_6) = k_1 k_2 k_3 P_{A_0} P_{A_1} P_{A_2} (k_5 P_{A_4} + k_6 P_{A_5}) \\ D_{Z_4} &= w_1 w_3 w_4 (w_2 + w_{-5}) = k_1 k_3 k_4 P_{A_0} P_{A_2} P_{A_4} (k_2 P_{A_1} + k_{-5} P_{B_4}) \end{aligned} \quad (V.118)$$

Последний граф состоит из минимальных циклов $Z_1 Z_3 Z_3 Z_4 Z_1$ и $0 Z_1 Z_4 0$, а также охватывающего цикла $0 Z_1 Z_2 Z_3 Z_4 0$, являющегося гамильтоновым циклом (см. выше). Величины этих циклов соответственно равны

$$C_I = w_2 w_3 w_4 w_5; \quad C_{II} = w_1 w_{-5} w_6; \quad C_{III} = w_1 w_2 w_3 w_4 w_6 \quad (V.119)$$

При сжатии циклов до каждой из составляющих их вершин остаются базовые определители

$$\begin{aligned} D'_{Z_1} &= w_1 \\ D'_{Z_4} &= w_3 w_4 \end{aligned} \quad (V.120)$$

Определители остальных вершин после сжатия, в том числе до гамильтонова цикла, равны единице. Определители D'_{Z_i} и D'_{Z_j} характеризуют алгебраические дополнения к сжимаемым циклам, не имеющие с ними общих ребер, но идущие в сжатую вершину. Выражения определителей сжатых циклов оказываются полезными при выводе кинетических уравнений многомаршрутных реакций.

Для вывода кинетических уравнений Волькенштейн и Гольдштейн [337] по аналогии с графами, описывающими электрические цепи, ввели соотношение

$$\frac{[Z_i]}{[Z_j]} = \frac{D_i}{D_j} \quad (\text{V.121})$$

т. е. отношение концентраций промежуточных соединений в реакциях, характеризующихся линейными механизмами, равно отношению базовых определителей вершин на графе, описывающем данный механизм. Если на графе имеется пустая вершина, например j , то, так как концентрация «нуль»-вещества принята равной единице,

$$[Z_i] = \frac{D_i}{D_0} \quad (\text{V.122})$$

Следовательно, для некаталитических реакций, представляющих собой «открытые последовательности» по Христиансену, концентрация данного промежуточного соединения может быть вычислена непосредственно из величин базовых определителей, а для каталитических реакций («замкнутых последовательностей» [118])—из отношений (V.121), и уравнения баланса промежуточных соединений.

Из (V.121) следует

$$\frac{[Z_1]}{[Z_j]} + \frac{[Z_2]}{[Z_j]} + \dots = \frac{\sum D_i}{D_j} = \frac{\sum [Z_i]}{[Z_j]} \quad (\text{V.123})$$

то есть

$$\frac{[Z_j]}{\sum [Z_i]} = \frac{D_j}{\sum D_i} \quad (\text{V.124})$$

Так как сумма концентраций промежуточных соединений постоянна и при нормировании их к единице равна единице (если выразить через доли поверхности катализатора), то тогда

$$[Z_j] = \frac{D_j}{\sum D_i} \quad (\text{V.125})$$

Это соотношение использовано [339] для исключения концентраций промежуточных соединений в уравнениях скоростей стадий при выводе кинетических уравнений.

Выражая скорость стадии с помощью соотношения (V.125), имеем

$$r_s - r_{-s} = w_s [Z_s] - w_{-s} [Z_{-s}] = w_s \frac{D_s}{\sum D_i} - w_{-s} \frac{D_{-s}}{\sum D_i} \quad (\text{V.126})$$

где $[Z_s]$ и $[Z_{-s}]$ — концентрации промежуточных соединений, реагирующих в данной стадии, соответственно, в прямом и обратном направлениях.

Отсюда, используя соотношение стационарности (V.51), можно перейти к скоростям реакции по маршрутам. Для одномолекулярной обратимой реакции



идущей в идеальном адсорбированном слое по двухстадийной схеме [344]:



иллюстрируемой графом на рис. 6д, имеем выражения базовых определителей обеих вершин:

$$D_Z = w_1 + w_{-2} \quad D_{Z_1} = w_2 + w_{-1} \quad (\text{V.129})$$

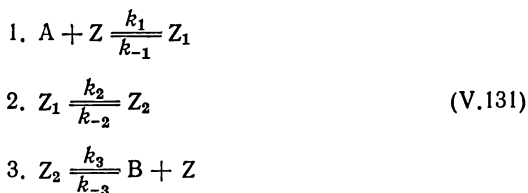
и из равенства V.126 сразу получаем

$$\begin{aligned} r = r_1 - r_{-1} = r_2 - r_{-2} &= \frac{w_1 w_2 - w_{-1} w_{-2}}{w_1 + w_{-1} + w_2 + w_{-2}} = \\ &= \frac{k_1 k_2 P_{A_1} P_{A_2} - k_{-1} k_{-2} P_{A'_1} P_{A'_2}}{k_1 P_{A_1} + k_{-1} P_{A'_1} + k_2 P_{A_2} + k_{-2} P_{A'_2}} \end{aligned} \quad (\text{V.130})$$

Вывод этого уравнения без помощи теории графов потребовал бы решения системы уравнений для исключения $[Z]$ и $[Z_1]$, что было бы даже в таком простом случае значительно более трудно. Аналогичным путем для двухмаршрутной реакции (V.83) и схемы (V.84) из выражений базовых определителей (V.117), подставляя их в уравнение стационарности стадии 1 сразу получаем уравнения (V.109) [выше они были выведены из уравнения стационарной реакции (V.107)].

В ряде случаев многостадийные схемы каталитических реакций с точки зрения кинетической значимости отдельных стадий могут быть сведены к двухстадийным схемам [17, 101, 340, 344, 346]. Это возможно, если не более двух стадий оказываются медленными, а остальные — быстрыми (квазиравновесными). Так, в реакции синтеза аммиака вдали от равновесия в схеме (V.86) могут рассматриваться две первые стадии, которые являются медленными, причем благодаря равновесию 3-й и 4-й стадий парциальное давление продукта стадии 2 условно выразится в виде $P_{\text{NH}_3}^2 / P_{\text{H}_2}^3$. Это формально означает применимость схемы (V.128) при $A_1 = \text{N}_2$, $A_2 = \text{H}_2$, $A'_1 = 0$ и $A'_2 = P_{\text{NH}_3}^2 / P_{\text{H}_2}^3$ [290]. Возможность такого сведения в общем виде рассмотрена в нашей

монографии [17]. Будар [101], проанализировав схему одно-маршрутной реакции изомеризации $A = B$ в виде



показал, что скорость ее при различных соотношениях скоростей стадий и прочностей адсорбционных связей промежуточных форм Z_1 и Z_2 описывается одним и тем же уравнением (для идеального адсорбированного слоя):

$$r = k \frac{P_A}{1 + k'P_A} \quad (V.132)$$

с постоянными, имеющими различный физический смысл. При преимущественно адсорбированной форме Z_2 , медленности и необратимости всех стадий $k = k_1$ и $k' = k_1/k_2$. Если преимущественно адсорбированной формой является Z_1 при равновесности стадии 1, величина k' представляет собой константу ее равновесия K_1 , а смысл константы k определяется соотношением скоростей остальных стадий. Например, при медленных и необратимых стадиях 2 и 3 получается $k = K_1k_2$. Исходя из этого, Будар сформулировал следующие теоремы для вывода и анализа кинетических уравнений:

1) при последовательности необратимых стадий и преимущественно адсорбированной форме, участвующей в последней стадии, кинетически значимы только первая и последняя стадии;

2) стадии, протекающие после необратимой стадии, в которой участвует преимущественно адсорбированная форма, кинетически несутельственны;

3) все равновесные стадии, предшествующие лимитирующей, если в ней участвует преимущественно адсорбированная форма, могут быть объединены в одну, как и все последующие равновесные стадии, после образования преимущественно адсорбированной формы в лимитирующей стадии.

На возможность объединения быстрых стадий в суммарные стадии до и после лимитирующей указывалось ранее (см. [17, 289, 347]). Как видно, анализ такого простого случая уже показывает отсутствие однозначного соответствия между стадийными механизмами и вытекающими из них кинетическими уравнениями сложных реакций.

Яблонский и Быков [348] дали упрощенный алгоритм вывода кинетических уравнений обратимых одномаршрутных каталитических реакций, протекающих в идеальном адсорбированном слое, характеризующихся линейными механизмами. Авторы использовали для этой цели ориентированный граф, иллюстрирующий

стадийную схему реакции в общем виде, и соответствующие ему уравнения типа (V.126). Была показана возможность упрощенной записи кинетического уравнения в виде числителя, описывающего реакцию в целом, подчиняющуюся закону действующих масс (т. е. в предположении о ее элементарности), и знаменателя в виде суммы произведений частот всех стадий во всех их комбинациях в зависимости от стадийной схемы, характеризующего «неэлементарность реакции».

Последнее как раз и соответствует сумме базовых определителей всех вершин графа. Таким образом, здесь возникает возможность, если выполнены указанные ограничительные условия, сразу написать кинетическое уравнение на основе данной стадийной схемы.

В работе [349] был предложен более сложный алгоритм вывода кинетических уравнений и непосредственного анализа возможных стадийных схем многомаршрутных реакций по экспериментальным данным — на основе теории стационарных реакций. Авторы используют матрицы стехиометрических коэффициентов и стехиометрических чисел стадий, вычисляя на ЭВМ функции отклонений и их производные для различных предполагаемых схем, в том числе нелинейных механизмов реакций. Метод был применен для анализа результатов исследования реакций окислительного дегидрирования бутиленов и конверсии метана. Общие пути анализа механизма в сложных системах обсуждаются в монографии [190].

Яцмирский [338] вывел кинетические уравнения разных гомогенных каталитических окислительно-восстановительных реакций с помощью ориентированных графов и предложил классификацию вершин графов, соответствующих различным механизмам таких реакций. Эти уравнения могут оказаться полезными и в гетерогенном катализе.

В рассмотренных выше выводах кинетических уравнений и их анализе, особенно для многомаршрутных реакций, в большинстве случаев мы исходили из соотношения стационарности стадий (V.51), Гориути и его школа [304, 347, 350] используют непосредственно условия Боденштейна (см. гл. IV) и, анализируя сопряжение стадий на основе рассмотрения с помощью статистической механики, более сложным путем приходят к кинетическим уравнениям и их интерпретации.

В работах Беранека [351, 352] рассматриваются некоторые общие вопросы кинетики сложных реакций. Автор считает целесообразным изолировать отдельных реакций, составляющих сложную систему, для отдельного изучения их закономерностей. В общем случае, по-видимому, такой подход не может быть плодотворным, поскольку закономерности реакций по разным маршрутам должны влиять друг на друга.

В литературе имеются и другие подходы к трактовке закономерностей сложных реакций. Так, Вэй и Претер [353] (см. также [354]) анализируют пути расчетов концентраций и констант в си-

стемах сложных обратимых реакций, скорости которых выражены в дифференциальной форме и описываются уравнениями первого порядка. Родигин и Родигина [355] также решают системы последовательных реакций 1-го порядка, проводя полный их математический анализ. Методика расчетов [353] была использована Петровым и Шоповым [356] для анализа опытных данных в системе конфигурационной изомеризации и дегидрирования 1,2-деметилциклогексанов.

Мы не касаемся этих работ подробно, поскольку они сводятся лишь к более детальному математическому анализу сложных реакций без привнесения новых идей для их интерпретации с ограничением определенными частными случаями.

7. СЛОЖНЫЕ РЕАКЦИИ В ПРЯМОМ И ОБРАТНОМ НАПРАВЛЕНИЯХ

Вопрос о скоростях сложных реакций в прямом и обратном направлениях оказывается не столь простым, как для элементарных стадий. В гл. II мы условились в тех случаях, когда это возможно, описывать скорость сложной реакции выражением (II.80), в котором $\vec{r} = \overleftarrow{r}$ при равновесии, а при удалении от него эти функции отвечают неравенствам (II.81) и (II.82). Рассмотрим, когда такое описание оказывается возможным.

Из уравнения (V.130) видно, что скорость обратимой одномолекулярной реакции может слагаться из двух частей, каждая из которых в числителе содержит только величины, относящиеся к исходным веществам или к продуктам реакции. Естественно считать первое слагаемое, характеризующим скорость реакции в прямом направлении, а второе — в обратном. Для таких одномолекулярных реакций вводится [306] понятие скорости в прямом и в обратном направлениях, соответственно \vec{r} и \overleftarrow{r} .

Величина \vec{r} выражает значение скорости реакции r , которое оно приняло бы для данной последовательности обратимых стадий 1, 2, ..., s , если последняя из них s со стехиометрическим числом, неравным нулю, стала бы необратимой, т. е. при $r_{-s} = 0$, а остальные величины скоростей стадий остались неизменными. Аналогично, при изменении направления реакции на обратное \overleftarrow{r} выражает значение r , когда все скорости стадий остаются заданными, а последняя стадия в обратном направлении (т. е. стадия 1) окажется необратимой, т. е. $r_1 = 0$ при $\sigma_1 \neq 0$. Тогда из уравнения (V.98) следует

$$(\vec{r}/\overleftarrow{r}) = r_{-1}r_{-2} \cdots r_{-s}/(r_1r_2 \cdots r_s) \quad (\text{V.133})$$

и

$$r = \vec{r} - \overleftarrow{r} \quad (\text{V.134})$$

чему соответствует уравнение (V.130).

Такое разграничение возможно, как правило, только для одномаршрутных обратимых реакций, поскольку в общем случае скорости многомаршрутных реакций невозможно разделить на два слагаемых, характеризующих только скорость процесса в прямом и в обратном направлениях. Последнее видно уже из уравнения (V.95) и следует из того, что скорость реакции по каждому из маршрутов зависит от скорости ее по другим маршрутам данного базиса вследствие участия в них общих стадий. Это может быть проиллюстрировано с помощью графов [308]. В случае одномаршрутной реакции граф ее содержит только вершины 2-й степени и скорость процесса может быть представлена двумя необратимыми слагаемыми, описываемыми движением по графу во взаимно противоположных направлениях. Для многомаршрутных реакций степени вершин графа оказываются больше двух, и число необратимых слагаемых, на которые могла бы быть разложена скорость реакции, также превышает два.

Волькенштейн и Гольдштейн [337], однако, рассматривают выражение скорости многомаршрутной реакции по данному маршруту в виде разности ее скоростей в прямом и обратном направлениях. В общем случае это неправомерно, хотя в частных случаях, как будет видно ниже, возможно. Авторы исходят из величин минимальных циклов графа, имеющего пустую вершину и n' охватывающих циклов:

$$\vec{r}^{(N)} - \overleftarrow{r}^{(N)} = \frac{1}{D_0} \sum_{n'=0}^{n'} (\vec{C}_{n'} - \overleftarrow{C}_{n'}) D'_{C_{n'}} \quad (\text{V.135})$$

где D_0 — определитель для базы в пустой вершине; $\vec{C}_{n'}$ и $\overleftarrow{C}_{n'}$ — величины данного минимального цикла (при $n' = 0$) и всех охватывающих его циклов (от 1 до n'), соответственно, в прямом и обратном направлениях; $D'_{C_{n'}}$ — базовые определители, являющиеся алгебраическими дополнениями к таким циклам.

Хотя для каталитических многомаршрутных реакций эта формула неприменима, ее можно использовать для описания скорости необратимой реакции, отвечающей христиансеновской последовательности (V.92) и графу на рис. 8е [с учетом выражений (V.118)—(V.120)]:

$$\begin{aligned} r^I &= \frac{C_I D'_{Z_1} + C_{III}}{D_0} = \frac{\omega_1 \omega_2}{\omega_2 + \omega_{-5}} \left(1 + \frac{\omega_5}{\omega_8} \right) = \\ &= \frac{k_1 k_2 P_{A_0} P_{A_1}}{k_2 P_{A_1} + k_{-5} P_{B_4}} \left(1 + \frac{k_5 P_{A_4}}{k_6 P_{A_5}} \right) \\ r^{II} &= \frac{C_{II} D'_{Z_4} + C_{III}}{D_0} = \frac{\omega_1 \omega_2}{\omega_2 + \omega_{-5}} \left(1 + \frac{\omega_{-5}}{\omega_2} \right) = \\ &= \frac{k_1 k_2 P_{A_0} P_{A_1}}{k_2 P_{A_1} + k_{-5} P_{B_4}} \left(1 + \frac{k_{-5} P_{B_4}}{k_2 P_{A_1}} \right) \end{aligned} \quad (\text{V.136})$$

В некоторых случаях разложение скорости многомаршрутной реакции по данному маршруту на скорости процесса в противоположных направлениях оказывается возможным, что видно из анализа уравнения стационарной реакции (V.95). Такими случаями могут быть следующие:

1. Реакция по всем маршрутам, кроме рассматриваемого, протекает равновесно. Тогда скорости реакции по всем маршрутам, кроме одного, равны нулю и уравнение (V.95) сводится к уравнению (V.97), в котором правая часть выразится в соответствии с равенством (V.134).

2. Реакция протекает по разным маршрутам, не имеющим общих стадий, а только некоторые общие промежуточные соединения (граф такой реакции состоит из нескольких блоков). В этом случае в уравнении (V.95) при выборе любой последовательности стадий скорости реакции по всем маршрутам, кроме одного, равны нулю и здесь опять таки реализуется уравнение (V.97).

3. Реакция по всем маршрутам, кроме одного, протекает так, что все стадии их необратимы. Этот случай сводится к предыдущему, так как при этом стадии необратимых маршрутов не могут быть общими с обратимым.

4. Реакция по разным маршрутам имеет общими только быстрые стадии. Аналогично предыдущим случаям здесь при выборе любой последовательности стадий уравнение (V.95) сводится к (V.97), так как быстрые стадии сокращаются и остается только выражение скорости реакции по данному маршруту, в котором участвуют выбранные медленные стадии.

5. Рассматривается реакция по суммарному маршруту, когда, согласно определению, скорости ее по остальным маршрутам равны нулю.

Для одномаршрутных реакций или других реакций, скорость которых может быть разграничена на скорости в прямом и в обратном направлениях, справедливо выражение [306]:

$$\frac{r}{\bar{\sigma}} = \left(\frac{\Psi}{K} \right)^{1/\bar{\sigma}} \quad (\text{V.137})$$

где K — константа равновесия; Ψ — выражение закона действующих масс для равновесия [типа равенства (II.50)], в которое подставлены не равновесные, а текущие концентрации компонентов реакции; $\bar{\sigma}$ — среднее стехиометрическое число реакции, задаваемое равенством

$$\bar{\sigma} = \frac{\sum_{s=1}^s \sigma_s \Delta G_s}{\sum_{s=1}^s \Delta G_s} \quad (\text{V.138})$$

где ΔG_s — изменения энергии Гиббса в стадии s .

Так как в равновесных стадиях $\Delta G_s \approx 0$, в отношение (V.138) входят только термодинамические величины медленных стадий. При наличии лимитирующей стадии L , очевидно

$$\bar{\sigma} = \frac{\sigma_L \Delta G_L}{\Delta G_L} = \sigma_L \quad (\text{V.139})$$

т. е. среднее стехиометрическое число тогда равно стехиометрическому числу лимитирующей стадии σ_L . Вдали от равновесия $\Psi \ll K$, а так как величина $\bar{\sigma}$ — порядка единицы, то тогда $\vec{r} \gg \overleftarrow{r}$. Как видно, в общем случае величина $\bar{\sigma}$ изменяется по мере протекания реакции, однако при $\sigma_1 = \sigma_2 = \dots = \sigma_s$, значение $\bar{\sigma} = \sigma_s$ остается постоянным.

Из равенства (V.137) и выражения изменения энергии Гиббса реакции ΔG следует

$$\vec{r} / \overleftarrow{r} = e^{-\Delta G / \bar{\sigma} RT} \quad (\text{V.140})$$

а из (V.134):

$$r = \vec{r} (1 - e^{\Delta G / \bar{\sigma} RT}) \quad (\text{V.141})$$

Величины \vec{r} и \overleftarrow{r} всегда можно представить в виде произведений констант, соответственно, \vec{k} и \overleftarrow{k} на некоторые функции \vec{f} и \overleftarrow{f} от концентраций и температуры, определяемые кинетическими уравнениями

$$\begin{aligned} \vec{r} &= \vec{k} \vec{f} \\ \overleftarrow{r} &= \overleftarrow{k} \overleftarrow{f} \end{aligned} \quad (\text{V.142})$$

причем [17]:

$$(\vec{f} / \overleftarrow{f}) = \Psi^{1/\bar{\sigma}} \quad (\text{V.143})$$

поэтому из равенств (V.137), (V.140) и (V.141) имеем

$$\vec{k} / \overleftarrow{k} = K^{1/\bar{\sigma}^*} \quad (\text{V.144})$$

т. е. в отличие от соотношения констант скоростей элементарных реакций в прямом и обратном направлениях [см. соотношение (II.60)] это соотношение для сложных реакций зависит также от среднего стехиометрического числа, экстраполированного к его равновесному значению:

$$\bar{\sigma}^* = \lim_{\Delta G \rightarrow 0} \bar{\sigma} \quad (\text{V.145})$$

или от стехиометрического числа лимитирующей стадии.

В соответствии с равенством (V.144) величины энергии активации, характеризующие температурную зависимость констант \vec{k} и \overleftarrow{k} , если она описывается уравнениями, аналогичными уравнению Аррениуса, (что не очевидно, так как эти константы могут представлять собой сложные выражения, содержащие комбинации констант скоростей и констант равновесия элементарных стадий),

связаны с тепловым эффектом реакции Q вместо соотношения (II.92) выражением

$$\overset{\leftarrow}{E} - \vec{E} = Q/\bar{\sigma}^* \quad (\text{V.146})$$

Величина $\bar{\sigma}^*$ может быть найдена из равенства (V.141) [303]:

$$\bar{\sigma}^* = - \frac{\vec{r}_e}{RT (\partial r / \partial \Delta G)_e} \quad (\text{V.147})$$

а значения $\bar{\sigma}$ или σ_L вытекают из (V.140):

$$\bar{\sigma} = - \frac{\Delta G}{RT \ln (\vec{r} / \overset{\leftarrow}{r})} \quad (\text{V.148})$$

Величины \vec{r} и $\overset{\leftarrow}{r}$ могут быть измерены с помощью изотопов. Наблюдаемая в ходе реакции за один ее прогреб скорость ρ переноса μ меченых атомов от исходного вещества A_1 к продукту A'_1 выразится:

$$\rho = \mu (\vec{r}^* u_1 - \overset{\leftarrow}{r}^* u'_1) \quad (\text{V.149})$$

где u_1 и u'_1 — доли меченых атомов, соответственно, в A_1 и в A'_1 ; \vec{r}^* — скорость переноса при $u_1 = 1$ и $u'_1 = 0$, а $\overset{\leftarrow}{r}^*$ — то же при $u_1 = 0$ и $u'_1 = 1$.

Из двух уравнений при разных парах u_1 и u'_1 могут быть найдены \vec{r}^* и $\overset{\leftarrow}{r}^*$ (при введении метки в равновесную реакционную смесь достаточно измерить u_1 или u'_1 , так как $\vec{r}_e^* = \overset{\leftarrow}{r}_e^*$). Для перехода от них к величинам \vec{r} и $\overset{\leftarrow}{r}$ необходимы условия, рассмотренные дальше. При выполнении их открывается возможность определений столь важных характеристик сложных реакций, как стехиометрических чисел, хотя они в принципе могут быть найдены и из кинетических данных для прямой и обратной реакций [17].

Следует учитывать, что само понятие среднего стехиометрического числа связано со скоростями реакции в прямом и обратном направлениях, а потому применимо только для одномаршрутных реакций или в частных случаях многомаршрутных реакций, удовлетворяющих перечисленным выше условиям. Это ограничение игнорируется в работе [357], поэтому выводы ее справедливы также только для одномаршрутных реакций.

8. ПЕРЕНОС ИЗОТОПОВ В СЛОЖНЫХ РЕАКЦИЯХ

Процессы переноса изотопов в сложных реакциях представляют существенный интерес как вследствие кинетической специфики, так и благодаря возможности определений с помощью изотопов величин $\bar{\sigma}$ и σ_L . Измерения скорости перехода изотопной метки от исходных веществ к продуктам реакции, а также измерения скорости изотопного обмена в ее компонентах позволяют судить о ста-

дийном механизме и получить величины скоростей процесса в обоих направлениях (там, где это возможно) раздельно.

Найденные величины \vec{r} и \overleftarrow{r} дают возможность с помощью равенств (V.146) и (V.147) перейти к значениям $\bar{\sigma}$ и σ_L . Однако, как показали Фрумкин [358], а затем Матсуда и Гориути [359], находящиеся таким образом значения σ_L (а следовательно и $\bar{\sigma}$) должны зависеть от путей переноса изотопа в данной реакции, которых может быть несколько даже при единственном маршруте основного процесса. Это определяется тем, участвует ли изотоп во всех последовательных стадиях или только в некоторых из них. Данный вопрос подробно рассматривался в работах Хэппела с сотр. [360—364] (см. также [300, 301, 306]). Определения \vec{r} и \overleftarrow{r} , очевидно, зависят от той последовательности стадий, из которой, в соответствии с равенством (V.133), складываются скорости реакции в прямом и обратном направлениях. Так как для быстрых стадий $r_s \approx r_{-s}$, в выражение (V.133) должны входить только скорости медленных стадий. При участии изотопа в медленных стадиях измерение скоростей его переноса действительно приводит к величинам \vec{r} и \overleftarrow{r} , которые могут быть экстраполированы к равновесным значениям.

Если же перенос изотопной метки осуществляется только в быстрых стадиях (см., например, в работе [367]) скорость переноса, очевидно, будет больше скорости реакции. Подстановка в равенство (V.148) получаемых в этом случае значений $\vec{r} \approx \overleftarrow{r}$ приведет к мнимым значениям $\bar{\sigma} = \infty$. Получение таких величин $\bar{\sigma}$ и указывает на разные возможные пути переноса.

Так, в реакции синтеза аммиака, если она описывается схемой (V.86), перенос метки ^{15}N будет осуществляться во всех стадиях, а метки ^2H или ^3H — во всех, кроме первой. Следовательно, если медленной является только стадия 1, то перенос метки азота приведет к $\sigma_L = 1$, а метки водорода — к $\sigma_L = \infty$. Вопрос о значении σ_L для этой реакции дискутировался в литературе, ранее были получены величины $\sigma_L = 2$, последующие более точные измерения привели к $\sigma_L = 1$ [368—370]. Такое значение соответствует величине $\bar{\sigma}$ при медленных стадиях 1 и 2.

При одинаковых значениях стехиометрических чисел всех стадий должна получиться такая же величина $\bar{\sigma}$, не зависящая от приближения к равновесию. Получение в некоторых случаях других значений $\bar{\sigma}$, отличных от $\bar{\sigma}_s$, может говорить о наличии каких-то других путей переноса или непредусмотренных других маршрутов. Поэтому эффективным путем получения информации для суждений о стадийных механизмах и соотношениях скоростей стадий является сочетание измерений скоростей переноса разных изотопов в данной реакции. В работе [362] были сопоставлены величины $\bar{\sigma}$, получаемые из измерений скоростей переноса метки

углерода, кислорода и водорода в реакции конверсии окиси углерода водяным паром на окиси железа. Авторы нашли, что соотношение скоростей реакции в прямом и обратном направлениях определяется последовательностью стадий переноса от CO к CO₂, но не от H₂O к CO₂, причем скорости переноса всех изотопов указывают на $\bar{\sigma} = 2$.

Измерения скорости переноса изотопной метки ¹⁸O и ³⁵S были также использованы для выяснения стадийного механизма окисления сернистого газа [371], а переноса метки ¹⁴C и D — для механизма дегидрирования бутана и изобутана [361, 364].

Боресков [372] предложил использовать для определения величин кажущейся молекулярности реакции (величина, обратная стехиометрическому числу лимитирующей стадии) измерения кинетических изотопных эффектов реакции в прямом $\bar{\beta}$ и обратном направлениях $\bar{\beta}$. Такая возможность вытекает из равенства (V.144). Оно приводит к выражению

$$\bar{\beta}/\bar{\beta}^* = \alpha^{1/\bar{\sigma}} \quad (\text{V.150})$$

где α — термодинамический изотопный эффект.

Величина α может быть найдена из значений констант равновесия реакции до и после изотопного замещения (из коэффициента разделения изотопа), а при наличии справочных данных — вычислена методами статистической механики. Таким путем были определены величины $\bar{\sigma}$ или σ_L для реакций обмена изотопов водорода на платине [373], гидрирования бензола и дегидрирования изопропанола на никеле [205, 208, 374]. Для конверсии метана на никеле величина $\bar{\sigma}$ была определена из кинетических данных [375].

Вопросы определения величин $\bar{\sigma}$ из кинетических изотопных эффектов при индикаторных концентрациях изотопов имеют свою специфику; полученные таким путем значения $\bar{\sigma}$ для дегидрирования циклогексана характеризуются очень большим разбросом [376, 377].

Анализ кинетики переноса меченых атомов в ходе реакции был проведен Темкиным [378]. Этот перенос, если он осуществляется только самой реакцией в стационарном режиме, описывается понятиями и уравнениями теории стационарных реакций (другие возможные механизмы переноса метки не рассматриваются). Как указывалось выше, перенос изотопа может иметь место лишь в некоторых из стадий данной реакции, поэтому остальные стадии здесь исключаются из рассмотрения. Во всех рассуждениях принимается, что на скорости стадий не влияют изотопные эффекты и рассматривается общая концентрация изотопа без различия структуры его вхождения в молекулу (т. е. 2HD эквиваленты D₂).

Если перенос осуществляется только в одной элементарной стадии, суммарная скорость которой $(r_s - r_{-s})$, то всегда $\vec{r}^* = r_s$ и $\vec{r}^* = r_{-s}$ и из уравнения (V.149) следует

$$r_s = \frac{\rho - (r_s - r_{-s}) \mu u'_1}{\mu (u_1 - u'_1)} \quad (\text{V.151})$$

$$r_{-s} = \frac{\rho - (r_s - r_{-s}) \mu u_1}{\mu (u_1 - u'_1)} \quad (\text{V.152})$$

В каждой стадии реакции могут возникать несколько вариантов переноса метки, например при гидрировании этилена в стадии $\text{C}_2\text{H}_5\text{Z} + \text{HZ} = \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{Z}$ возможен перенос $\text{C}_2\text{H}_5\text{Z} + \text{DZ} = \text{C}_2\text{H}_5\text{D} + 2\text{Z}$ и $\text{C}_2\text{H}_4\text{DZ} + \text{HZ} = \text{C}_2\text{H}_5\text{D} + 2\text{Z}$. Тогда число стадий, составляющих маршруты переноса, соответственно должно возрасти. В связи с этим Темкин характеризует величины скорости переноса в прямом и обратном направлениях двумя индексами, соответствующими нумерации стадий и вариантов переноса:

$$\rho_{s, \xi} = \mu_{s, \xi} r_{s, \xi} u_{s, \xi} \quad (\text{V.153})$$

$$\rho_{-s, \xi} = \mu_{s, \xi} r_{-s, \xi} u_{-s, \xi} \quad (\text{V.154})$$

Эти выражения должны удовлетворять условию стационарности:

$$\rho_{s, \xi} - \rho_{-s, \xi} = \sum_1^{N^*} \lambda_{s, \xi}^{(N^*)} \rho^{(N^*)} \quad (\text{V.155})$$

где $\lambda_{s, \xi}$ — стехиометрические числа стадий s, ξ по данному маршруту; $\rho^{(N^*)}$ — скорость переноса метки по маршруту N^* , в общем случае $N^* \neq N$.

Скорости переноса $\rho_{s, \xi}$ и $\rho_{-s, \xi}$ всегда линейны по отношению к $u_{s, \xi}$ и $u_{-s, \xi}$, а так как рассматривается перенос одного меченого атома, стехиометрические числа стадий могут быть лишь 1 или 0.

Простым случаем является перенос в реакции, протекающей по одному маршруту, когда каждой ее стадии 1, 2, ..., s соответствует не более одного варианта (пути) переноса. Это позволяет исходить из схемы, соответствующей последовательности линейных стадий 1, 2, ..., s^* (причем $s^* \leq s$, нумерация стадий не обязательно совпадает со стадиями реакции), при совокупности которых осуществляется перенос метки от A_1^* в $(A_1^*)^*$. Так как одному пробегу реакции эквивалентны σ_s пробегов стадии s ; то число меченых атомов, переносимых за 1 пробег реакции (μ) выразится:

$$\mu = \mu_s \sigma_s \quad (\text{V.156})$$

Скорость переноса здесь может быть описана уравнением, аналогичным (V.98) (стехиометрические числа всех включаемых в него стадий переноса равны единице):

$$\rho = \frac{\rho_1 \rho_2 \dots \rho_{s^*} - \rho_{-1} \rho_{-2} \dots \rho_{-s^*}}{\rho_2 \dots \rho_{s^*} + \rho_{-1} \rho_{-3} \dots \rho_{s^*} + \dots + \rho_{-1} \rho_{-2} \dots \rho_{s^*-1}} \quad (\text{V.157})$$

Отсюда с учетом равенств (V.154)—(V.156) получается:

$$\rho = \mu \frac{r_1 r_2 \dots r_{s^*} u_1 - r_{-1} r_{-2} \dots r_{-s^*} u'_1}{\sigma_1 r_2 \dots r_{s^*} + r_{-1} \sigma_2 \dots r_{s^*} + r_{-1} r_{-2} \dots \sigma_{s^*}} \quad (\text{V.158})$$

Как видно, скорость переноса метки в данной реакции может быть рассчитана из скоростей ее стадий таким же путем, как и скорость самой реакции. Если взято целиком меченое вещество ($u_1 = u'_1 = 1$), то из равенств (V.134) и (V.149)

$$\rho = \mu r \quad (\text{V.159})$$

и уравнение (V.158) переходит в (V.98). Отсюда также следует

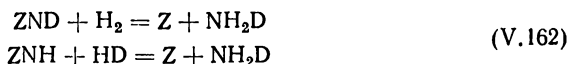
$$\frac{r_{-1} r_{-2} \dots r_{-s^*}}{r_1 r_2 \dots r_{s^*}} = \frac{\rho - \mu r u_1}{\rho - \mu r u'_1} \quad (\text{V.160})$$

а при $s^* = s$

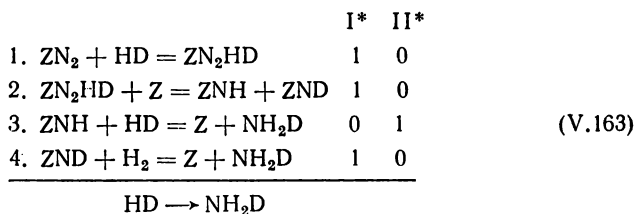
$$\frac{\vec{r}}{\overleftarrow{r}} = \frac{\rho - \mu r u'_1}{\rho - \mu r u_1} \quad (\text{V.161})$$

что непосредственно позволяет определить величину $\bar{\sigma}$. Отношение (V.161) соответствует равенствам (V.151) и (V.152) для элементарных реакций.

Для перехода к более сложным случаям, охватываемым более чем одним маршрутом переноса, Темкин рассматривает схему (V.86) реакции синтеза аммиака в присутствии дейтерия, учитывая, что в стадии 4 этой схемы возможны варианты



(принимается, что концентрация D мала). Здесь возникают два независимых маршрута переноса (стадии, в которых перенос отсутствует, могут не приниматься во внимание):



В этом базисе имеется два учитываемых независимых промежуточных соединения — ZN_2HD и ZND , что и соответствует двум независимым маршрутам. Они описываются графом на рис. 10г, состоящим из пустой вершины (исходного меченого промежуточного вещества нет), грани, иллюстрирующей маршрут I*, и петли, соответствующей маршруту II*. Добавление стадии $\text{ZND} + \text{HD} = \text{Z} + \text{NHD}_2$ приведет к еще одному маршруту, иллюстрируемому тем же циклом I* на графе.

В совокупности со схемой (V.86) схема (V.163) описывает базис из трех маршрутов:

	I	II	III
1. $N_2 + Z = ZN_2$	1	1	1
2. $ZN_2 + H_2 = ZN_2H_2$	1	0	1
3. $ZN_2 + HD = ZN_2HD$	0	1	0
4. $ZN_2H_2 + Z = 2ZNH$	1	0	1
5. $ZN_2HD + Z = ZNH + ZND$	0	1	0
6. $ZNH + H_2 = Z + NH_3$	2	1	1
7. $ZNH + HD = Z + NH_2D$	0	0	1
8. $ZND + H_2 = Z + NH_2D$	0	1	0

(V.164)

I. $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$; II, III. $N_2 + 2H_2 + HD = NH_3 + NH_2D$

В этой схеме 5 независимых промежуточных соединений, что при 8-ми стадиях и дает 3 независимых маршрута. От этого базиса можно перейти к другому I', II', III' с набором стехиометрических чисел стадий, $\sigma_s^{I'} = \sigma_s^I$, $\sigma_s^{II'} = \sigma_s^{II} - \sigma_s^I$ и $\sigma_s^{III'} = \sigma_s^{III} - \sigma_s^I$. Тогда маршруты II' и III' будут описывать имеющий место в данной системе изотопный обмен $NH_3 + HD = NH_2D + H_2$, что в совокупности с маршрутом I равнозначно описанию предыдущим базисом. Скорость переноса метки от HD к NH_2D здесь выразится:

$$\rho = r^{II} + r^{III} = r^{II'} + r^{III'} \quad (V.165)$$

Поскольку граф данной реакции переноса состоит из двух блоков (т. е. оба маршрута переноса имеют лишь общую вершину, но не общие ребра), скорости реакции по маршрутам схемы (V.164) вытекают из уравнения (V.158), в котором $\mu = 1$ (если не делать различий между HD и D_2 , то $\mu = 2$):

$$\rho^I = \frac{r_2 r_4 r_6 u_{H_2} - r_{-2} r_{-4} r_{-6} u_{NH_3}}{\sigma_2^I r_4 r_6 + r_{-2} \sigma_4^I r_6 + r_{-2} r_{-4} \sigma_6^I} \quad (V.166)$$

$$\rho^{II} = r_6 u_{H_2} - r_{-6} u_{NH_3}$$

Подставляя значения стехиометрических чисел и суммируя оба маршрута, находим скорость переноса:

$$\rho = \left(\frac{r_2 r_4 r_6}{r_4 r_6 + r_{-2} r_6 + 2 r_{-2} r_{-4}} + r_4 \right) u_{H_2} - 2 \left(\frac{r_{-2} r_{-4} r_{-6}}{r_4 r_6 + r_{-2} r_6 + 2 r_{-2} r_{-4}} + r_4 \right) u_{NH_3} \quad (V.167)$$

Так как $r_6 - r_{-6} = 2r$, при $u_{H_2} = u_{NH_3} = 1$ получаем $\rho = 3r$, что как раз соответствует максимально возможному переносу 3-х атомов D из HD за 1 пробег реакции. Если бы мы исходили из возможного полного переноса D, тогда $\mu = 2$ и $\rho = 6r$, отвечая максимальному переносу 6-ти меченых атомов от H_2 к NH_3 .

Таким образом, теория стационарных реакций в рамках её представлений дает трактовку скорости переноса изотопной метки, что было рассмотрено здесь на простых случаях, но может быть распространено и на более сложные.

* *

*

Краткое рассмотрение элементов теории сложных реакций показывает, что имеющиеся в настоящее время представления дают возможность трактовки их кинетических закономерностей с переходом от скоростей стадий к скоростям реакции по разным маршрутам. Такие переходы могут быть осуществлены без упрощений, искажающих смысл самой задачи и маскирующей реальные эффекты. Разумеется, все-таки теория охватывает не очень сложные случаи, хотя в принципе они также могут быть решены.

Дальнейшее развитие теории, по-видимому, будет идти по линии более широкого охвата закономерностей многомаршрутных реакций, решения вопросов, связанных с нелинейными механизмами процессов, и автоматизации путей расчетов концентраций промежуточных соединений. Основные положения теории оказываются полезными и для подхода к нестационарным задачам в химической кинетике [365, 366]. Несмотря на известную упрощенность основных предпосылок представлений о сложных реакциях, они теперь представляют собой основной костяк химической кинетики в гетерогенном катализе, без чего уже нельзя обойтись.

VI. КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СЕЛЕКТИВНОСТИ

Здесь мы кратко коснемся вопросов, связанных с кинетическими факторами селективности, а также рассмотрим содержание этого понятия с точки зрения кинетики сложных реакций. Ранние исследования селективности упоминаться не будут. Мы полагаем, что они читателю знакомы, и остановимся лишь на последних работах.

1. ВЫРАЖЕНИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ

Селективность является важнейшей кинетической характеристикой сложных реакций. Она выражается отношением суммы скоростей реакций, ведущих к образованию целевого продукта, к сумме скоростей всех превращений исходной системы при фиксированном составе реакционной смеси:

$$S' = \frac{\sum_j r_j}{\sum_i r_i} \quad (\text{VI.1})$$

($i = 1, 2, \dots, j, \dots; i \geq j$). Это выражение, которое назовем «истинной» селективностью, отличается от выражения наблюдаемой («кажущейся») селективности, учитывающей возможные дальнейшие превращения целевого продукта. Последняя представляет собой отношение скорости накопления целевого продукта к скорости суммарного превращения исходного вещества по всем реализуемым направлениям при одних и тех же условиях и составе реакционной смеси [379]:

$$S = \frac{W_{A'_j}}{-W_{A_i}} \quad (\text{VI.2})$$

Величину селективности, выражаемую отношением скоростей реакций, называют иногда дифференциальной селективностью [380] в отличие от интегральной селективности — отношения количества образующегося продукта к суммарному количеству продуктов, характеризующих разные направления превращений (с учетом стехиометрии):

$$S^* = \frac{P_{A'_j}}{\sum_i P_{A'_i}} \quad (\text{VI.3})$$

Величины \dot{S} и \dot{S}^* могут совпасть при осуществлении процесса в безградиентной системе [17, 103, 381, 382], где скорость реакции выражается в алгебраической (а не в дифференциальной) форме в виде количества возникающего продукта, а также для реакций нулевого порядка. Кинетический смысл селективности отражается равенством (VI.2), которым мы и будем в дальнейшем оперировать.

Очевидно, понятие селективности по своему смыслу приложимо к реакциям, протекающим по разным стехиометрическим маршрутам, и может служить характеристикой образованного ими стехиометрического базиса. В равенство (VI.2) должны входить поэтому алгебраические суммы скоростей реакции по реализуемым стехиометрическим маршрутам и суммы скоростей реакции по всем маршрутам превращений исходного вещества (исходных веществ). Если же описание процесса дано в виде базиса, содержащего нестехиометрические маршруты (т. е. относящиеся к разным направлениям образования одного и того же продукта), то можно для анализа селективности перейти к стехиометрическому базису.

Для стехиометрического базиса, содержащего только один непустой маршрут, селективность равна единице, поскольку скорости накопления продуктов по пустым маршрутам, как и скорости других превращений исходного вещества, равны нулю.

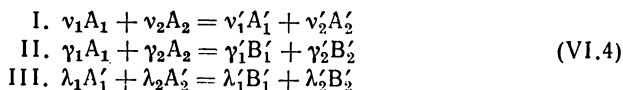
Как было видно в предыдущей главе, переход от одного базиса маршрутов к другому не влияет на объективные величины скоростей накопления продуктов. Соответственно, любые преобразования базиса маршрутов не будут влиять на получаемые величины селективности. Другими словами, селективность реакции, как и ее скорость, не зависит от описания тем или другим базисом маршрутов.

Поскольку скорость процесса определена только при задании его условий и состава реакционной смеси, это относится и к величине селективности. Она характеризует систему только при заданных начальных условиях и фиксированной степени превращения. Поэтому выражение селективности отношением констант скоростей соответствующих реакций [351, 352] не может служить ее обоснованной характеристикой, тем более, что тогда величина S перестала бы быть безразмерной и не могла бы сопоставляться с селективностями других процессов (напомним, что суммирование величин с разной размерностью вообще невозможно).

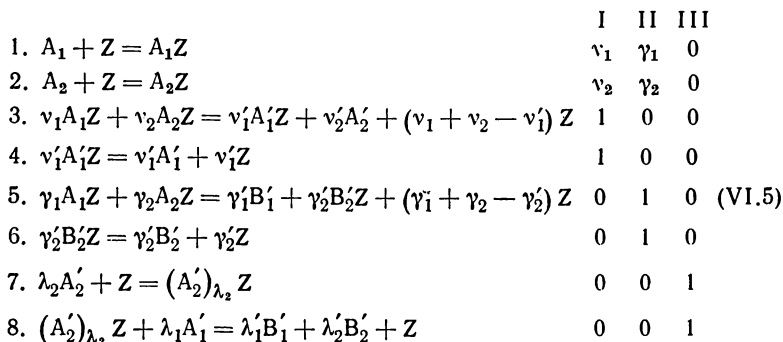
Предельными значениями селективности могут быть 0 и 1, характер ее изменений должен определяться, очевидно, закономерностями скорости реакции по маршрутам данного базиса и им соответствовать. Так как скорость реакции по разным маршрутам описывается в общем случае различными кинетическими уравнениями, изменения селективности будут зависеть от наложения закономерностей всех определяющих ее скоростей реакций. Поэтому, с другой стороны, анализ закономерностей селективности может быть полезным для выявления специфики кинетических уравнений реакций данного базиса.

Рассмотрение селективности с точки зрения определяющих ее кинетических факторов и их взаимосвязи было проведено автором [379, 383, 384]. Оно относится, как и весь анализ сложных реакций, к стационарному или квазистационарному их протеканию.

Рассмотрим в упрощенном виде систему, превращения в которой описываются стехиометрическими уравнениями



и следующей схемой (справа — стехиометрические числа стадий):



В восьми стадиях этой схемы возникает и превращается 5 независимых промежуточных соединений, следовательно должно быть 3 независимых маршрута, базис которых здесь представлен. Реализация только маршрутов I и II соответствует параллельной схеме процесса (A), маршрутов I и III — последовательной схеме (Б), а всех трех маршрутов — параллельно-последовательной схеме (B). Такие варианты возникают в следующих случаях.

A. Образовавшийся целевой продукт (будем считать им вещество A'_1) не подвергается дальнейшим превращениям, возникая, как и побочные продукты, из веществ A_1 и A_2 через промежуточные соединения $A_1 Z$ и $A_2 Z$. Продукты B'_1 и B'_2 могли бы образовываться и из других промежуточных соединений, но также возникающих из A_1 и A_2 на поверхности без перехода с нее в объемную (газовую или жидкую) фазу. Скорости накопления целевого продукта и, соответственно, превращений исходного вещества выразятся:

$$\begin{aligned} W_{A'_1} &= r^I \\ -W_{A_1} &= r^I + r^{II} \end{aligned} \quad (\text{VI.6})$$

Б. Образовавшийся продукт вновь вступает в дальнейшее превращение (стадия 8) после выделения в объемную фазу в стадии 4. Тогда

$$\begin{aligned} W_{A'_1} &= r^I - r^{III} \\ -W_{A_1} &= r^I \end{aligned} \quad (\text{VI.7})$$

(различия в стехиометрии образования и превращения продуктов здесь и далее мы не учитываем).

В. Побочные продукты образуются как из первоначально возникших промежуточных соединений в стадиях 5 и 6, так и в результате дальнейших превращений целевого продукта в стадии 7. При этом

$$\begin{aligned} W_{A_1'} &= r^I - r^{III} \\ -W_{A_1} &= r^I + r^{II} \end{aligned} \quad (VI.8)$$

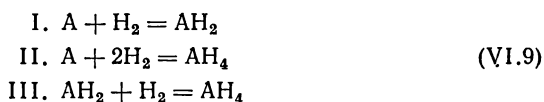
Если целевым является конечный продукт B_1' , то скорость его накопления выразится равенством

$$W_{B_1'} = r^{II} + r^{III} \quad (VI.8a)$$

Для варианта А выражения селективности (VI.1) и (VI.2) совпадают, для других вариантов необходимо исходить из (VI.2).

Таким образом, при последовательной схеме процесса целевой продукт после его выделения с катализатора вновь должен возвратиться на поверхность с образованием в общем случае, другого промежуточного соединения. При параллельной схеме образование побочных продуктов происходит через любые промежуточные соединения не за счет превращений целевых продуктов.

Эти варианты были проанализированы на примерах реакций гидрирования и крекинга [379, 383, 384]:



Для этих процессов рассмотренным вариантам общей схемы (VI.5) отвечают, в частности, следующие упрощенные схемы:

	I	II	III	I'	II'	III'
1. $H_2 + 2Z = 2HZ$	1	2	1	1	2	0
2. $2HZ + A = AH_2Z + Z$	1	1	0	1	1	0
3. $AH_2Z = AH_2 + Z$	1	0	0	1	0	1
4. $AH_2Z + 2HZ = AH_4 + 3Z$	0	1	0	0	1	-1
5. $AH_2 + 2HZ = AH_4 + 2Z$	0	0	1	0	0	1

(VI.11)

	I	II	III
1. $A + Z = AZ$	1	1	0
2. $AZ = B + D + Z$	1	0	0
3. $AZ = C + Z$	0	1	0
4. $B + Z = BZ$	0	0	1
5. $BZ = C + Z$	0	0	1

(VI.12)

Из этих схем могут быть получены выражения селективности для всех рассмотренных вариантов. Как видно, совокупности этих реакций не являются линейно независимыми при независимости маршрутов, однако для рассмотрения таких механизмов это не существенно, так как выражения селективности при переходе к другим базисам не изменяются. Для иллюстрации реакция (VI.9) описана не только базисом маршрутов I—III, но и базисом I'—III', для которого I' = I; II' = II и III' = I — II + III. Эта совокупность представляет собой стехиометрический базис, в котором первые два маршрута отвечают стехиометрическим уравнениям I и II схемы (VI.9), а маршрут III' является пустым, следовательно мы здесь имеем стехиометрический базис маршрутов. Для первоначального базиса селективность выразится в соответствии с равенствами (VI.1) и (VI.8):

$$S = \frac{r^I - r^{III}}{r^I + r^{II}} \quad (\text{VI.13})$$

а для нового, преобразованного базиса

$$S = \frac{r^{I'}}{r^{I'} + r^{II'}} \quad (\text{VI.14})$$

Соотношение между скоростями реакции по первоначальному и новому базисам в соответствии с правилом (V.55) выразится:

$$r^I = r^{I'} + r^{III'}; \quad r^{II} = r^{II'} - r^{III'}; \quad r^{III} = r^{III'} \quad (\text{VI.15})$$

Отсюда получаем, что $r^{I'} = r^I - r^{III}$ и $r^{I'} + r^{II'} = r^I + r^{II}$, а следовательно, оба выражения селективности (VI.13) и (VI.14) тождественны, переход от одного базиса к другому, как и можно было ожидать, не изменил выражения селективности и ее величины.

2. ВЛИЯНИЕ РАЗНЫХ ФАКТОРОВ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ

Рассмотрим изменения селективности в ходе процесса и в зависимости от начальных условий. Для этого целесообразно исходить из общего выражения скорости реакции, которое, как показано Башкировой и автором [385], для каждого маршрута может быть представлено следующим образом:

$$r = r_0 \Phi(x) \quad (\text{VI.16})$$

где r_0 — начальная скорость реакции, зависящая от начальных условий (давление, температура, состав смеси), от формы кинетического уравнения и его констант; $\Phi(x)$ — функция от степени превращения x , определяемая формой кинетического уравнения; в выражение $\Phi(x)$ в случае сложных уравнений могут также входить их константы и величины, характеризующие начальные условия.

Такое выражение может быть получено для любой формы кинетического уравнения. Если реакция обратима, то для использования в выражениях селективности величина r представляет

собой наблюдаемую скорость процесса с учетом влияния обратной реакции, если это возможно (см. следующую главу).

Так, для реакции нулевого порядка имеем $r_0 = k$ и $\Phi(x) = 1$; для реакции 1-го порядка, идущей без разбавления исходной смеси и без изменения числа молекул, $r_0 = kP$ и $\Phi(x) = 1 - x$ (давление в ходе реакции в данном случае не изменяется). Для кинетического уравнения (V.94) реакции синтеза аммиака в прямом направлении с учетом равенств (II.10) и соотношения между текущим давлением P и общим начальным давлением P_0 получаем $r_0 = 3^{1,5} k P_0^{1,5} (1 - x_0)^{2,5} / 16 x_0$ и $\Phi(x) = [(1 - x)/(1 - x_0)]^{2,5} \times (x/x_0)^{-1}$, где x_0 — минимальная степень превращения [не равная нулю, так как тогда уравнение (V.94) несправедливо].

Для реакции изомеризации, описываемой кинетическим уравнением (V.132), имеем $r_0 = kP_0/(1 + k'P_0)$ и $\Phi(x) = (1 - x) \times (1 + k'P_0)/[1 + k'P_0(1 - x)]$. Реакции (V.83), описываемой кинетическим уравнением (V.106), отвечают выражения (при стехиометрическом составе):

$$r_0 = k_1 k_2 k_3 P^2 / 4 (k_1 k_3 P_A^0 + k_2 k_3 P_B^0 + k_1 k_2 P_A^0 P_B^0) \quad (\text{VI.17})$$

$$\Phi(x) = (1 - x) [(k_1 + k_2) k_3 + 1/2 k_1 k_2 P] / [(k_1 + k_2) k_3 + 1/2 k_1 k_2 P (1 - x)]$$

где P_A^0 и P_B^0 — начальные парциальные давления компонентов реакции; P — общее давление.

Функция $\Phi(x)$ оказывается весьма чувствительной к виду кинетического уравнения, она нормирована к единице и при возрастании x от 0 до 1 изменяется от 1 до 0. Характер таких изменений целиком зависит от вида этой функции; их иллюстрируют для простых случаев «конверсионные кривые» на рис. 11. Как видно, для реакции нулевого порядка конверсионная кривая представляет собой прямую, параллельную оси абсцисс, падающую до нуля при $x = 1$. Наиболее резкий спад кривых имеет место при торможении продуктами реакции.

Подставляя равенство (VI.16) в выражение селективности (VI.2) для совокупности (VI.4) с учетом (VI.6)—(VI.8), получаем

$$S = \frac{1 - \beta \frac{\Phi_{II}(x_{II})}{\Phi_I(x_I)}}{1 + \alpha \frac{\Phi_{II}(x_{II})}{\Phi_I(x_I)}} \quad (\text{VI.18})$$

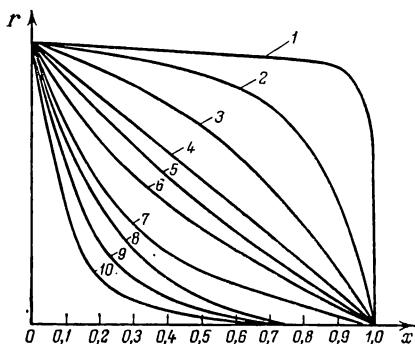


Рис. 11. Конверсионные кривые для реакций разных порядков n : 1 — $n = 0$; 2, 3 — $n < 1$; 4 — $n = 1$; 5 — 7 — $n > 1$; 8 — 10 — торможение продуктами [385].

где

$$\begin{aligned}\alpha &= r_0^{II}/r_0^I \\ \beta &= r_0^{III}/r_0^I\end{aligned}\quad (VI.18a)$$

Селективность образования продукта B_i [см. схему (VI.5)] выражается так:

$$S = \frac{\alpha \frac{\Phi_{II}(x_{II})}{\Phi_I(x_I)} + \beta \frac{\Phi_{III}(x_{III})}{\Phi_I(x_I)}}{1 + \alpha \frac{\Phi_{II}(x_{II})}{\Phi_I(x_I)}} \quad (VI.19)$$

Эти выражения позволяют рассмотреть, каковы будут величины селективности при разных возрастающих значениях x , т. е. изменения S в ходе процесса, в зависимости от вида функций $\Phi(x)$, а также от соотношений начальных скоростей.

Равенство (VI.18) охватывает общий случай селективности для реакции, идущей по параллельно-последовательной схеме, и частные случаи: при $\beta = 0$ — параллельную схему и при $\alpha = 0$ — последовательную схему. При заданных начальных условиях в ходе протекания реакции сохраняется $\alpha = \text{const}$, но $\beta \neq \text{const}$, так как изменяющиеся концентрации продуктов реакции по маршруту I будут начальными для маршрута III.

Выражение (VI.18) показывает, что характер изменений селективности в ходе процесса должен зависеть от соотношений функций Φ_I , Φ_{II} и Φ_{III} , а влияние на нее начальных условий будет отражаться в изменениях величин α и β . Рассмотрим сначала изменения селективности в ходе процесса при неизменных α и β , с изменяющимися степенями превращения, когда вид функций Φ_I , Φ_{II} и Φ_{III} одинаков. Тогда, при последовательной схеме превращений отношение Φ_I/Φ_{III} все равно не останется постоянным ввиду неодинаковых изменений x_I и x_{III} ; кроме того, здесь будут иметь место изменения величин β . Поэтому, даже в таком случае селективность должна заметно изменяться, если только реакция по всем маршрутам не протекает по уравнению нулевого порядка или если селективность настолько близка к единице, что ее изменения несущественны (например, при $\beta \ll 1$).

При параллельной схеме и описании скорости реакции по разным маршрутам одинаковыми функциями Φ_{II} и Φ_I отношение их не будет зависеть от степени превращения только при степенной форме кинетических уравнений, а также при дробно-рациональной форме уравнений с соответственно одинаковыми значениями постоянных в знаменателях обоих выражений. Это возможно, например, для реакций с одинаковым адсорбционным торможением по разным маршрутам или при отсутствии адсорбционного торможения (например за счет установления адсорбционно-химического равновесия, как в реакции синтеза аммиака, см. предыдущую главу). При соответственно неодинаковых значениях постоянных в знаменателях уравнений возможны изменения Φ_{II}/Φ_I с изменениями x даже при одинаковой форме этих функций.

Таким образом, при определенных условиях в ходе протекания реакции по параллельной схеме возможна независимость селективности от степеней превращения в широком интервале их изменений. Это позволяет сделать и обратный вывод — независимость селективности от степени превращения может указывать на осуществление реакции по параллельной схеме; если селективность, не изменяющаяся в определенном интервале x , далее начинает падать, то возможна параллельно-последовательная схема.

Реакции, описываемые одинаковыми по форме кинетическими уравнениями, можно назвать изокинетическими. Для таких реакций, идущих по разным маршрутам параллельной схемы, варьирование начальных условий при постоянной температуре не изменит соотношения начальных скоростей α . Тогда, если реализуется только параллельная схема, селективность не должна изменяться и при варьировании начальных условий (начальные парциальные давления компонентов, их соотношение, общее давление).

Изменения температуры могут привести к различным изменениям констант, также определяющих α , ввиду их разной температурной зависимости.

Для изокинетических реакций, характеризующихся соответственно разными значениями констант в знаменателе уравнений дробно-рациональной формы, хотя селективность и может изменяться в ходе процесса, но она останется неизменной для каждой заданной степени превращения при варьировании начальных условий (кроме температуры).

При осуществлении реакции по уравнению нулевого порядка по всем маршрутам неизменность селективности в ходе процесса (как и при варьировании начальных парциальных давлений) может иметь место при любой из схем. Еще одно следствие указывает на то, что при неизменности селективности в ходе процесса скорость его по разным маршрутам должна описываться одинаковыми по форме кинетическими уравнениями (т. е. реакции оказываются изокинетическими). Во всех других случаях селективность в ходе процесса должна изменяться.

Приводимые ниже примеры должны проиллюстрировать эти закономерности. На рис. 12 представлены скорости накопления разных замещенных циклогексана в реакции изотопного обмена (V.114) по данным [265]. Как видно, скорость накопления каждого из продуктов составляет некоторую постоянную долю от скорости суммарного превращения, а следовательно, селективность в ходе процесса не изменяется (в данных интервалах), т. е. не зависит от степени превращения. Это указывает на одинаковые кинетические закономерности процесса по разным маршрутам, что действительно и наблюдается — все направления описываются одинаковыми по форме уравнениями (V.116). Поскольку эти уравнения отличны от уравнения нулевого порядка, здесь должна реализоваться параллельная схема, что независимо было показано [265].

Реакция окисления этилена на серебре согласно [104] может быть представлена схемой, которую мы приводим в упрощенном виде:

	I	II	III	
1. $O_2 + Z = ZO_2$	$1/2$	3	0	
2. $ZO_2 + C_2H_4 = C_2H_4O + ZO$	1	0	1	
3. $C_2H_4 + ZO_2 = CH_3CHO + ZO$	0	1	0	
4. $CH_3CHO + 5ZO_2 = 2CO_2 + 2H_2O + 5ZO$	0	1	0	(VI.20)
5. $2ZO = Z + ZO_2$	$1/2$	3	1	
6. $C_2H_4O + Z = C_2H_4OZ$	0	0	1	
7. $C_2H_4OZ = C_2H_4 + ZO$	0	0	1	

Этот базис описывает совокупность маршрутов образования окиси этилена, продуктов глубокого окисления и разложения окиси эти-

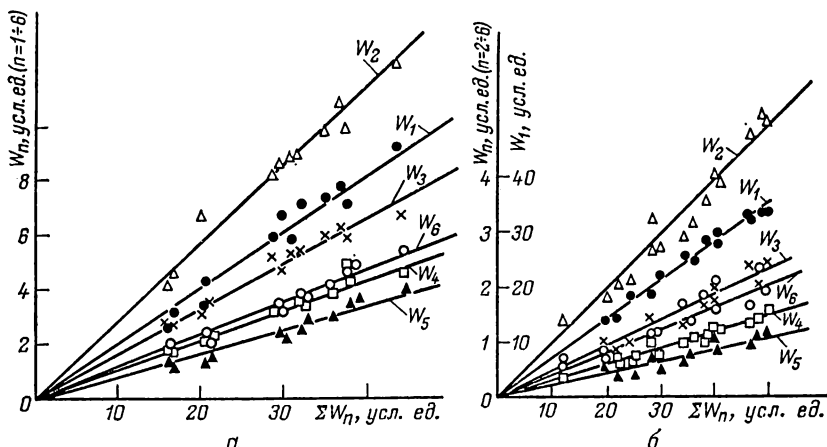


Рис. 12. Зависимость скоростей накопления продуктов изотопного обмена в циклогексане от скорости общего обмена на никеле (а) и платине (б) при 30 °C [265].

лена в этилен. Скорости накопления указанных продуктов выражаются кинетическими уравнениями

$$\begin{aligned}
 W_{C_2H_4O} &= k^I [1 - k' (P_{C_2H_4O}/P_{O_2})] P_{C_2H_4} / f(P_j) \\
 W_{CO_2} &= k^{II} [1 + k'' (P_{C_2H_4O}/P_{O_2})] P_{C_2H_4} / f(P_j)
 \end{aligned}
 \quad (VI.21)$$

где константы k^I и k^{II} характеризуют скорости реакции по маршрутам соответственно I и II, а знаменатель этих уравнений $f(P_j)$ представляет сложную функцию от парциальных давлений компонентов реакции. Постоянные k' и k'' зависят от скорости реакции по маршруту III, определяемой скоростью стадии 7. При малом вкладе маршрута III в суммарную скорость процесса, когда скорость стадии 7 близка к нулю (это зависит от промотирования

катализатора), кинетические уравнения по маршрутам I и II оказываются одинаковыми по форме (отличаясь значениями констант k^I и k^{II}) и селективность должна сохранять постоянство в ходе процесса

$$S = \frac{W_{C_2H_4O}}{W_{C_2H_4O} + W_{CO_2}} = \frac{k^I}{k^I + k^{II}} \quad (VI.22)$$

Это действительно наблюдается в определенных пределах [104, 386] в соответствии с параллельной схемой (VI.20), каковая становится справедливой при малом вкладе маршрута III. Тогда реакция оказывается изокинетической и селективность не должна зависеть от начального соотношения парциальных давлений этилена и кислорода, что наблюдается на опыте.

Для реакции окисления фурана на ванадиевом катализаторе скорости накопления малеинового ангидрида и суммарного превращения описываются кинетическими уравнениями [387]:

$$\begin{aligned} W_{MA} &= k^I P_{O_2} \\ -W_{\Phi} &= k_{\Sigma} P_{O_2} \end{aligned} \quad (VI.23)$$

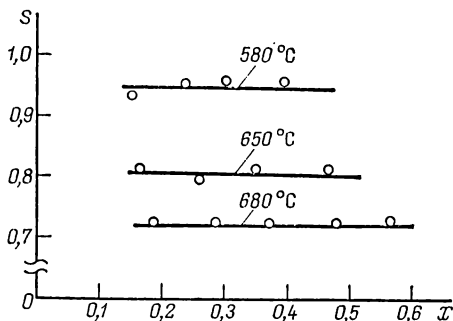


Рис. 13. Селективность в реакции дегидрирования изоамиленов при разных конверсиях [388].

При этом можно ожидать постоянства селективности в ходе процесса, что и наблюдается в широком интервале степеней превращения ($S \approx 0,7—0,8$), откуда следует и протекание реакции в основном по параллельной схеме в соответствии с выводами авторов.

На рис. 13 показана зависимость селективности от конверсии в реакции дегидрировании изоамиленов в изопрен [388], где параллельно имеет место крекинг в легкие углеводорода. Селективность, как видно, практически не зависит от степени превращения, что соответствует наблюдаемой параллельной схеме и одинаковой форме кинетических уравнений в обоих направлениях:

$$\begin{aligned} r^I &= k^I P_{C_8H_{10}} / (c^{2/3} + k' P_{C_8H_8}) \\ r^{II} &= k^{II} P_{C_8H_{10}} / (c^{2/3} + k' P_{C_8H_8}) \end{aligned} \quad (VI.24)$$

где c — поверхностная концентрация кокса [388].

В реакции гидрирования изопрена в изоамилены на палладий-свинцовом катализаторе [389] селективность близка к единице, оставаясь таковой при изменении степени превращения, несколько снижаясь лишь вблизи полного превращения (рис. 14). Такой характер закономерностей указывает на последовательную схему реакции, что соответствует опытным данным. Аналогичный характер селективности наблюдается и для гидрирования соединений

с тройной связью — диметилэтинилкарбинола на палладий-свинцовом катализаторе [390] и ацетилена на никеле [391].

Селективность в реакции гидрирования гептина-1 в гептен и гептан на платине не зависит от степени превращения в области не очень больших конверсий и при недостатке водорода, а при его избыточных концентрациях имеет тенденцию к снижению [379] (рис. 15). Это показывает, что реакция протекает сначала по параллельной схеме, а с возрастанием степени превращения, в избытке водорода реализуется параллельно-последовательная

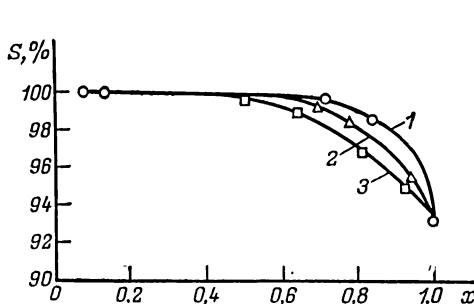


Рис. 14. Селективность в реакции гидрирования изопрена на палладий-свинцовом катализаторе при разных конверсиях и $\rho = P_{H_2}^0 / P_1^0$:

1 — $\rho = 0,7$; 2 — $\rho = 6,5$; 3 — $\rho = 10$.

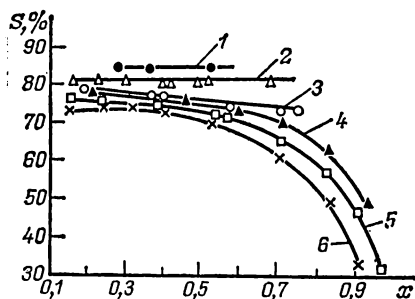


Рис. 15. Селективность в реакции гидрирования гептина при разных конверсиях и ρ :

1 — 0,25; 2 — 0,5; 3 — 1,2; 4 — 2,4; 5 — 4,8; 6 — 6,6.

схема. Скорость образования гептена описывается уравнением (при не очень больших степенях превращения):

$$r = kP_{H_2} \quad (VI.25)$$

Независимость в определенной области селективности от x позволяет предполагать, что такое же уравнение должно описывать образование гептана.

Окисление цикlopentadiена на ванадий-серебряных катализаторах в направлении образования малеинового ангидрида, как и суммарное превращение, отвечают одинаковым по форме кинетическим уравнениям [392]:

$$r = k \frac{P_1 P_{O_2}}{(k_1 P_1 + k_2 P_{O_2})^2} \quad (VI.26)$$

с соответственно различными значениями констант k_1 и k_2 , меньшими для реакции образования малеинового ангидрида, чем для суммарного превращения цикlopentadiена. Отсюда можно ожидать возрастания селективности в ходе процесса, что и наблюдалось (хотя и в небольшом интервале).

Окислительный аммонолиз *m*-ксилола на молибден-висмутовом катализаторе протекает так, что скорость суммарного превраще-

ния, как и образования целевого продукта — фталонитрила, отвечает уравнению нулевого порядка, а скорость образования того же фталонитрила из промежуточно возникающего толунитрила — уравнению с торможением толунитрилом [393]. По мере протекания реакции концентрация толунитрила снижается, а потому селективность должна возрастать с увеличением степени превращения. Это и было найдено авторами, предполагающими параллельную схему процесса.

При рассмотрении изменений селективности оказывается полезной экстраполяция наблюдаемых величин к значению $x = 0$ [394, 400]. Для случаев, описываемых равенствами (VI.18) и (VI.19), они при $x = 0$ переходят соответственно в выражения:

$$S_0 = \frac{1}{1 + \alpha} \quad (\text{VI.26a})$$

$$S_0 = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad (\text{VI.26б})$$

(так как при этом $\beta = 0$, а все функции Φ становятся равными единице). При последовательной схеме получим из уравнения (VI.26a) значение $S_0^{\text{посл}} = 1$, а из уравнения (VI.26б) $S_0^{\text{посл}} = 0$. При параллельной схеме из тех же уравнений имеем, соответственно $0 < S_0^{\text{пар}} < 1$. Эти условия могут быть использованы при кинетическом анализе. Результаты анализа селективности не изменятся для более сложных случаев, чем охватываемые уравнением (VI.18), когда к образованию целевого и побочных продуктов ведет больше маршрутов, чем предусмотренные этим уравнением [379].

Таким образом, анализ изменений селективности в ходе процесса позволяет получить интересную информацию для суждений о характере исходных кинетических закономерностей и о специфике стадийных схем. Различные случаи таких изменений при кинетических уравнениях степенной формы рассмотрены в книге [395]. Баландин [302], анализируя селективность реакций гидрирования разных смесей органических соединений, связывает ее с коэффициентами адсорбции, исходя из постулированного для всех случаев общего кинетического уравнения и механизма.

Варьирование начальных условий процесса также может приводить к различным изменениям селективности, в зависимости от определяющего ее характера кинетических закономерностей. Подробное рассмотрение селективности окислительных процессов в зависимости от факторов, влияющих на величины r_0 , проводится в работах Голодца с сотр. [396—398]. В этих работах анализируется взаимосвязь селективности с концентрацией поверхностного кислорода и его энергиями связи, а также зависимость селективности от соотношений исходных компонентов. На примере окисления *o*-ксилола отмечается, что реакция, протекающая по параллельной схеме, может слагаться из ряда последовательных поверхностных стадий [397]. Скорость суммарного превращения в этой

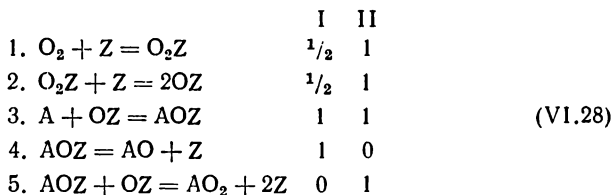
реакции выражается кинетическим уравнением, аналогичным уравнению (VI.26), а селективность образования продуктов окисления — *о*-толуилового альдегида (ОТА), *о*-толуиловой кислоты (ОТК), фталида (ФД) и фталевого ангидрида (ФА) — авторы представляют в виде равенств, полученных из анализа кинетики реакций:

$$\begin{aligned} S_{\text{ОТА}} &= \left(l + \frac{P_{\text{O}_2}}{P_1} \right) \left/ \left[l + (1 + l_1) \frac{P_{\text{O}_2}}{P_1} \right] \right. \\ S_{\text{ОТК}} &= S_{\text{ОТА}} l_1 \frac{P_{\text{O}_2}}{P_1} \left/ \left[l + (1 + l_2) \frac{P_{\text{O}_2}}{P_1} \right] \right. \\ S_{\text{ФД}} &= S_{\text{ОТК}} l_2 \frac{P_{\text{O}_2}}{P_1} \left/ \left[l + (1 + l_3) \frac{P_{\text{O}_2}}{P_1} \right] \right. \\ S_{\text{ФА}} &= \left(S_{\text{ФД}} l_3 \frac{P_{\text{O}_2}}{P_1} \right) \left/ \left(l + \frac{P_{\text{O}_2}}{P_1} \right) \right. \end{aligned} \quad (\text{VI.27})$$

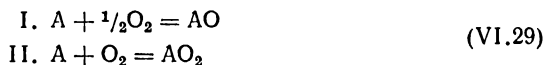
где l, l_1, l_2, l_3 — отношения констант скоростей стадий.

Как видно, при увеличении отношения P_{O_2}/P_1 селективность во всех случаях стремится к постоянному значению для образования каждого из продуктов, в соответствии с опытом.

Для анализа селективности реакций мягкого и глубокого окисления рассматривается следующая общая схема [396]:



описывающая стехиометрические маршруты:



Селективность в направлениях мягкого и глубокого окисления авторы выражают равенствами:

$$\begin{aligned} S_{\text{АО}} &= m/(m + \theta) \\ S_{\text{АО}_2} &= \theta/(m + \theta) \end{aligned} \quad (\text{VI.30})$$

где θ — степень покрытия поверхности кислородом; m — отношение констант, зависящее от энергии связи поверхностного кислорода Q_{OZ} и разности величин $n_{\text{АО}_2} - n_{\text{АО}} = \Delta n$, показывающей число разрываемых связей при образовании АО_2 и АО ,

$$m = m_0 e^{\alpha' \Delta n Q_{\text{OZ}}/RT} \quad (\text{VI.31})$$

(α' — коэффициент, $0 < \alpha' < 1$).

Величина m возрастает с увеличением Q_{OZ} , как и θ . Тогда из выражений (VI.30) следует, что $S_{\text{АО}}$ должна возрастать с увеличением Q_{OZ} , а $S_{\text{АО}_2}$ — уменьшаться. В работе [396], как и в дру-

гих работах [398, 473, 474], приводятся данные для реакций на разных катализаторах, подтверждающие такой вывод, хотя, естественно, схема (VI.29) упрощена и не может охватывать многообразие окислительных процессов.

Влияние температуры на селективность при сохранении заданной степени превращения целиком определяется температурной зависимостью величин α и β . Для параллельной или последовательной схем антибатная зависимость α или β от температуры при ее увеличении будет приводить к возрастанию селективности, а при симбатной зависимости — к снижению. Так, при гидрировании диметилэтилкарбинола на палладий-свинцовом катализаторе селективность возрастает с температурой [399]. Это обусловлено тем, что скорость побочного превращения характеризуется меньшей энергией активации, чем основной реакции, а потому при последовательной схеме процесса $\beta \sim (k_3^I/k_3^I) e^{(E_I - E_{II})/RT}$, уменьшаясь с температурой.

Для реакций, описываемых сложными кинетическими уравнениями дробно-рациональной формы, возможно появление оптимумов селективности, что проанализировано Кольцовым и автором [400]. Для двухмаршрутных систем максимальное значение селективности при воздействии некоторого параметра Y , характеризующего начальные условия, достигается при выполнении равенства

$$\frac{\partial \ln r^I}{\partial Y} = \frac{\partial \ln r^{II}}{\partial Y} \quad (\text{VI.32})$$

чему в общем случае соответствует величина $S_{\text{опт}}$:

$$S_{\text{опт}} = \frac{1 - \frac{\partial r^{(j^*+1)}}{\partial Y} \bigg/ \frac{\partial r^I}{\partial Y}}{1 + \frac{\partial r^{(i')}}{\partial Y} \bigg/ \frac{\partial r^I}{\partial Y}} \quad (\text{VI.33})$$

где индекс $j^* + 1$ характеризует маршрут реакции дальнейшего превращения целевого продукта, а i' — образование побочного продукта по параллельному маршруту.

Для ряда реакций были так рассчитаны величины $S_{\text{опт}}$, согласующиеся с опытными. Здесь существенно, что с помощью анализа изменений селективности и ее оптимумов могут быть выявлены специфические кинетические закономерности многомаршрутных реакций.

При рассмотрении изменений селективности здесь во всех случаях принималось, что в данных интервалах кинетика и механизм реакций сохраняются неизменными. Анализу математических вопросов и методов расчетов селективности посвящены многие исследования, например [401 — 403], но изложение их выходит за рамки обсуждаемых нами вопросов, как и трактовка других проблем селективности (см. например обзоры [283, 474]).

* *

*

Краткое рассмотрение, проведенное в этой главе, имело лишь целью обсудить основное кинетическое содержание селективности и показать возможности ее анализа на базе теории сложных реакций. Как видно, имеется тесная взаимосвязь между кинетическими закономерностями реакций и характеристиками их селективности. Поэтому анализ селективности реакций позволяет не только выявить их особенности, имеющие значение для теории и практики, но и судить об исходных кинетических закономерностях, помогая выбору наиболее адекватных.

Теория селективности нуждается в дальнейшем развитии, как в направлении выяснения механизмов реакций, обуславливающих их селективность, так и в направлении анализа сложных многомаршрутных систем. Для них особенно селективность может служить удобным объектом исследований и критерием специфических свойств таких систем.

VII. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КИНЕТИКИ

Возможность протекания химических процессов только до равновесия накладывает определенные ограничения на их кинетические закономерности. Эти ограничения были уже рассмотрены в монографии [17], и мы коснемся более детально лишь некоторых моментов, недостаточно там отраженных или необходимых здесь для полноты картины.

1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ И РАВНОВЕСИЕ

Основным условием, определяющим принцип действия катализаторов, является то, что они не могут непосредственно влиять на равновесие в данной реакционной системе. Поэтому в точке равновесия катализатор в равной мере должен ускорять (или замедлять) реакцию как в прямом, так и в обратном направлениях.

При удалении от равновесия катализатор может по-разному влиять на прямую и обратную реакции, важно лишь, чтобы такое влияние было одинаковым в равновесной системе.

В некоторых случаях может проявляться кажущееся влияние катализатора за счет косвенного воздействия на свойства среды. Так, в гомогенных каталитических реакциях в растворах введение катализатора в больших количествах может изменять величины коэффициентов активности реагирующих веществ, что повлияет на значение константы равновесия, выраженное в единицах концентраций [17], подобно влиянию растворителя [404]. Аналогичная возможность отмечается для реакций при высоких давлениях [405]. В статье [406] рассматривается стационарное смещение равновесия за счет передачи реагирующим веществам гиббсовой энергии катализатора, компенсируемой притоком извне. Подобное влияние, если оно и имеет место, является также кажущимся, поскольку здесь возникают нестационарные изменения фактически за счет внешнего воздействия на катализатор.

При сохранении определения катализатора, как вещества, влияющего на скорость и механизм процесса, но остающегося после каждого акта реакции неизменным, допущение о возможности его влияния на равновесие противоречило бы второму закону термодинамики (этого, однако, не замечают некоторые авторы, например [409]).

Действительно, влияние катализатора на равновесие означало бы изменение константы равновесия, которая связана со стандартным изменением энергии Гиббса известным соотношением

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (\text{VII.1})$$

Поскольку величина ΔG° является характеристикой состояния системы, введение и выведение из нее катализатора, остающегося по определению, неизменным, не может влиять на ΔG° , так как в системе в противном случае была бы из ничего совершена какая-то работа, что невозможно.

В отсутствие равновесия введение катализатора, изменяющее скорость процесса, влияет на состав реакционной смеси, а следовательно, и на зависящую от него величину изменения энергии Гиббса реакции в ходе ее протекания. Изменение энергии Гиббса связано с составом реакционной смеси соотношением

$$\Delta G = RT \ln \frac{\Psi}{K} \quad (\text{VII.2})$$

где Ψ — функция парциальных давлений компонентов реакции при данном составе реакционной смеси, подобная выражению закона действующих масс для равновесия, но с подстановкой в него не равновесных, а текущих характеристик.

Для совокупности реакций (V.11)—(V.12) каждой из них отвечает равенство

$$\Psi = \frac{\prod_{j'} P_{A_{j'}}^{v_{j'}}}{\prod_i P_{A_i}^{v_i}} \quad (\text{VII.3})$$

если константа равновесия:

$$K = \left(\frac{\prod_{j'} P_{A_{j'}}^{v_{j'}}}{\prod_i P_{A_i}^{v_i}} \right)_e \quad (\text{VII.4})$$

Поэтому выражение (VII.2) эквивалентно следующему

$$\Delta G = RT \ln \frac{(y_1')^{v_1'} (y_2')^{v_2'} \dots}{y_1^{v_1} y_2^{v_2} \dots} \quad (\text{VII.5})$$

где $y_1, y_2, \dots, y_1', y_2', \dots$ — отношения текущих концентраций к равновесным.

Термодинамические характеристики системы, особенно для сложных реакций, всегда должны учитываться при изучении кинетических закономерностей. Это требует точной информации о стехиометрии всех протекающих реакций и их стадий (либо определенных предположений о них). Константы равновесия каждой из независимых реакций, протекающих в данной системе (или реак-

ций по разным стехиометрическим маршрутам), не должны зависеть от других реакций. Следовательно, по мере протекания реакции некоторые из маршрутов могут достигать равновесия, а другие — оставаться еще далекими от него. Расчеты сложных равновесий представляют трудную и не всегда решенную задачу. Так, для дегидрирования высших алканов возникают десятки разных равновесий за счет реакций образования разных олефинов, диолефинов и перемещения двойных связей. Попытка упростить для некоторых случаев расчеты сложных равновесий с помощью графов была предпринята Яцимирским [338].

Для элементарных стадий скорости их в прямом и обратном направлениях связаны с изменением энергии Гиббса в данной стадии соотношением

$$r_s/r_{-s} = e^{-\Delta G_s/RT} \quad (\text{VII.6})$$

откуда с помощью равенства (VII.2) получается

$$(r_{-s}/r_s) = \Psi/K \quad (\text{VII.7})$$

Для сложных реакций, протекающих по одному независимому маршруту, справедливы, соответственно, уравнения (V.137) и (V.140).

Изменение энергии Гиббса реакции складывается из изменений энергии Гиббса стадий с учетом их стехиометрических чисел:

$$\Delta G = \sum_s \sigma_s \Delta G_s \quad (\text{VII.8})$$

Соответственно, константа равновесия реакции связана с константами равновесий стадий K_s :

$$K = \prod_s K_s^{\sigma_s} \quad (\text{VII.8a})$$

Так как в быстрых стадиях $\Delta G_s \approx 0$, в равенство (VII.8) входят только величины, характеризующие медленные стадии (что уже отмечалось в предыдущей главе). Поэтому при наличии лимитирующей стадии

$$\Delta G \approx \sigma_L \Delta G_L \quad (\text{VII.9})$$

в ней сосредоточивается изменение энергии Гиббса всей реакции (см. гл. IV).

Из выражений (V.142) и (V.143) видно, что кинетические уравнения реакции в прямом и обратном направлениях тесно связаны, взаимосвязь их определяется равновесными величинами. Аналогичным образом связаны между собой константы скорости и энергии активации прямой и обратной реакций, см. равенства (II.60), (II.92), (V.144) и (V.146). Таким образом, кинетические характеристики обратимых реакций зависят от термодинамических характеристик.

Приближение реакции к равновесию в принципе не должно изменять ее кинетические закономерности в каждом направлении (если их можно разграничить), хотя скорость процесса, естественно,

изменяется, достигая нуля при равновесии. Такая независимость должна быть обусловлена тем, что каждая из реакций в прямом и обратном направлениях протекают независимо друг от друга, несмотря на взаимосвязь их кинетических характеристик. Сами кинетические закономерности вблизи точки равновесия могут существенно упрощаться. Это связано с тем, что вблизи равновесия парциальное давление каждого из компонентов реакции можно представить в виде

$$P_j = (P_j)_e \pm a_j \pi \quad (\text{VII.10})$$

где π — бесконечно малая величина; a_j — коэффициент.

Подставляя эти выражения в кинетические уравнения, независимо от их сложности и количества слагаемых, если их можно разложить в ряд по степеням π , пренебрегая бесконечно малыми величинами высших порядков, получаем $r \sim \pi$, т. е. реакция вблизи точки равновесия приближенно описывается зависимостью скорости от концентрации уравнением 1-го порядка [96, 407].

Не исключено, однако, что вблизи равновесия механизм процесса и характер кинетических закономерностей в некоторых реакциях изменяются. Это требует в каждом случае специального подхода для выяснения таких изменений, что представляет весьма нелегкую задачу в силу их маскировки резко возрастающей неточностью измерений вблизи равновесия.

2. КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ И НЕРАВНОВЕСНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА

Развитие термодинамики необратимых процессов охватывает и основные положения химической кинетики. Для более подробного ознакомления с основами этого важного раздела мы отсылаем к монографиям [90, 410—412], а здесь коснемся лишь бегло необходимых вопросов, считая реакции подчиняющимися законам идеальных газов или идеальных разбавленных растворов.

Так как при равновесии энтропия S в замкнутой системе достигает максимума, всякий процесс, протекающий во времени, может характеризоваться скоростью возрастания (производства) энтропии dS/dt . Произведение

$$\Omega = T \frac{dS}{dt} \quad (\text{VII.11})$$

называют диссипативной функцией данной системы, и эта функция связана с обобщенными потоками Π_i и движущими силами F_i :

$$\Omega = \sum_i \Pi_i F_i \quad (\text{VII.12})$$

которые могут быть выбраны так, что при равновесии становятся равными нулю. Это соответствует условию

$$\Omega \geq 0 \quad (\text{VII.13})$$

Диссипативная функция инвариантна к выбору потоков и сил. Этот выбор не должен изменять ее величину. Следовательно, наряду с равенством (VII.12) при выборе других потоков и сил P'_i и F'_i должно быть справедливо равенство

$$\Omega = \sum_i P'_i F'_i \quad (\text{VII.14})$$

с выполнением условия (VII.13).

В термодинамике необратимых процессов (в изложении Онзагера) величины потоков связаны с движущими силами в системе, находящейся вблизи равновесия, линейным законом:

$$P_i = \sum_j l_{ij} F_j \quad (\text{VII.15})$$

где l_{ij} — феноменологические («кинетические») коэффициенты, смысл которых зависит от конкретной природы сил и процессов.

При независимости потоков $i = j$, они вызываются только определяющими каждый движущими силами, например поток диффузии в изотермическом режиме — только градиентом концентраций. В общем случае потоки взаимосвязаны и феноменологические коэффициенты l_{ij} при $i \neq j$ отражают наложение разных термодинамических движущих сил, например градиентов концентраций и температур при диффузии в отсутствие постоянной температуры. Взаимное наложение разных потоков и сил описывается выражениями

$$\Omega_i = \sum_j \sum_k l_{ijk} F_j F_k \quad (\text{VII.16})$$

и равенство (VII.15) может быть написано в виде

$$\begin{aligned} P_1 &= l_{11} F_1 + l_{12} F_2 + \dots \\ P_2 &= l_{21} F_1 + l_{22} F_2 + \dots \end{aligned} \quad (\text{VII.17})$$

причем на них накладывается условие согласно «соотношению взаимности» Онзагера:

$$l_{ij} = l_{ji} \quad (\text{VII.18})$$

т. е. в данном случае $l_{12} = l_{21}$; $l_{13} = l_{31}$; $l_{23} = l_{32}$ и т. д. В отсутствие взаимосвязи потоков, очевидно $l_{ij} = l_{ji} = 0$.

Приведенные выражения относятся к широкому кругу процессов, в том числе к химическим реакциям вблизи равновесия (хотя здесь возможны и отклонения от линейного закона [413, 414]).

Для обратимых химических реакций, которые опишем общим стехиометрическим уравнением (II.3), в качестве потока может рассматриваться скорость процесса, а движущей силой является сродство [98]. Величина сродства U (это понятие не идентично понятию химического сродства в классической термодинамике)

характеризует производную энергии Гиббса системы по степени полноты реакции χ (см. гл. II):

$$U = - \frac{\partial G}{\partial \chi} = \sum_j \nu_j \mu_{A_j} - \sum_{j'} \nu'_{j'} \mu_{A'_{j'}} \quad (\text{VII.19})$$

и выражается изменением химических потенциалов μ в системе в результате реакции. При изменении степени полноты на единицу (т. е. при одном пробеге реакции) изменение сродства эквивалентно изменению энергии Гиббса с обратным знаком. При протекании реакции в данном направлении величина сродства всегда положительна и уменьшается, достигая нуля при равновесии. Вблизи равновесия величина U мала.

Для системы i независимых реакций в соответствии с выражениями (VII.12) и (VII.13)

$$\sum_i r_i U_i \geq 0 \quad (\text{VII.20})$$

При равновесии $r_i = 0$ и $U_i = 0$; равенство $\Omega = 0$ здесь возможно и для неравновесной системы, когда реакция в отсутствие катализатора практически не идет ($r_i = 0$, но $U_i \neq 0$). Как видно, при сопряжении реакций в принципе возможны и отрицательные значения r_i или U_i (но только при связи такой реакции с другими, с положительными значениями скорости процесса и сродства).

Вблизи равновесия в соответствии с общим линейным законом (VII.15) можно написать согласно Де Донде [98]:

$$r_i = \sum l_{ij} U_j \quad (\text{VII.21})$$

причем феноменологические коэффициенты выражаются следующим образом через скорости реакции в прямом направлении при равновесии:

$$l_{ii} = \frac{(r_{ii})_e}{RT} \quad (\text{VII.22})$$

Для единственной реакции или элементарной стадии

$$r_s - r_{-s} = l_s U_s \quad (\text{VII.23})$$

т. е.

$$l_s = \frac{(r_s)_e}{RT} \quad (\text{VII.24})$$

условием чего является

$$\frac{U_s}{RT} \ll 1 \quad (\text{VII.25})$$

Суммарное сродство реакции складывается из величин сродства стадий аналогично изменению энергии Гиббса:

$$U_i = \sum_s \sigma_{si} U_{si} \quad (\text{VII.26})$$

(σ_{si} — стехиометрическое число стадии s реакции i), причем равновесные стадии здесь могут выпасть, как и в соотношении для изменения энергии Гиббса реакции. Формально условие (VII.25) не требует соблюдения того же для суммарного сродства реакции, однако если все стадии близки к равновесию, то и вся реакция в целом также должна быть к нему близка. Поэтому пропорциональность скорости реакции ее сродству достаточно далеко от равновесия (как это наблюдалось, например в работе [407] для гидрирования бензола на никель-цинк-хромовом катализаторе) скорее указывает на специфику стадийного механизма и кинетики процесса, чем на выполнение линейного закона по термодинамическим причинам.

В соответствии с выражениями (VII.11) и (VII.12) для системы с взаимосвязанными реакциями i и j вблизи равновесия получается

$$\Omega = T \frac{dS}{dt} = \sum_{i=1}^i \sum_{j=1}^j l_{ij} U_i U_j \quad (\text{VII.27})$$

Для двух реакций 1 и 2:

$$T \frac{dS}{dt} = l_{11} U_1^2 + l_{22} U_2^2 + 2l_{12} U_1 U_2 \quad (\text{VII.28})$$

$$\begin{aligned} r_1 &= l_{11} U_1 + l_{12} U_2 \\ r_2 &= l_{21} U_1 + l_{22} U_2 \end{aligned} \quad (\text{VII.29})$$

причем согласно соотношению взаимности здесь должно быть $l_{12} = l_{21}$ либо в отсутствие связи $l_{12} = l_{21} = 0$ и тогда скорость каждой реакции зависит только от ее сродства, т. е.

$$r_i = l_{ii} U_i \quad (\text{VII.30})$$

В реакции, протекающей через последовательные стадии 1, 2, ..., s , для каждой из них вблизи равновесия справедливо равенство (VII.22), а так как в стационарном режиме $(r_1 - r_{-1})/\sigma_1 = (r_2 - r_{-2})/\sigma_2 = \dots = (r_s - r_{-s})/\sigma_s = r$, то вследствие независимости стадий получается

$$r = l^* U \quad (\text{VII.31})$$

где

$$l^* = \frac{1}{\sum_s (\sigma_s^2 / l_{ss})} \quad (\text{VII.32})$$

Очевидно, линейные преобразования здесь не должны изменять диссипативную функцию. Так, в системе реакций дегидрирования циклогексанола (А) в циклогексанон (В), фенол (С) и водород (D), описываемой уравнениями (V.22)—(V.24), если выбрать независимые реакции I и II, то имеем

$$\Omega = r_I U_I + r_{II} U_{II} = r_I (\mu_A - \mu_B - \mu_D) + r_{II} (\mu_B - \mu_C - 2\mu_D) \quad (\text{VII.33})$$

При выборе реакций I и III, скорость которых будет соответственно r'_I и r_{III} , возьмем для новой системы

$$\begin{aligned} r'_I &= r_I - r_{II} \\ r_{III} &= r_{II} \end{aligned} \quad (\text{VII.34})$$

а величины сродства

$$\begin{aligned} U'_I &= U_I \\ U_{III} &= (\mu_A - \mu_C - 3\mu_D) \end{aligned} \quad (\text{VII.35})$$

При подстановке их в выражение (VII.15) вновь получаем (VII.33) в соответствии с инвариантностью диссипативной функции.

Теперь выразим систему линейно независимых реакций (V.22), (V.23) через связанную полную систему реакций (V.22)—(V.24) со скоростями r'_I , r'_{II} и r'_{III} , учтя скорости накопления и расходования компонентов, которые не зависят от преобразования и выражаются скоростями реакций в первоначальной системе. Тем самым увяжем наблюдаемые скорости накопления в реакциях I и II со скоростями всех возможных здесь реакций I', II' и III'. Они связаны соотношениями

$$\begin{aligned} r_I &= r'_I + r'_{III} \\ r_{II} &= r'_{II} + r'_{III} \\ U'_I &= U_I \\ U'_{II} &= U_{II} \\ U'_{III} &= U_I + U_{II} \end{aligned} \quad (\text{VII.36})$$

Тогда в соответствии с равенствами (VII.21) и (VII.22) получаем

$$\begin{aligned} r_I &= \frac{(\vec{r}'_I + \vec{r}'_{III})_e}{RT} U_I + \frac{(\vec{r}'_{III})_e}{RT} U_{II} \\ r_{II} &= \frac{(\vec{r}'_{III})_e}{RT} U_I + \frac{(\vec{r}'_{II} + \vec{r}'_{III})_e}{RT} U_{II} \end{aligned} \quad (\text{VII.37})$$

причем, как видно, выполняется соотношение взаимности, $l_{12} = l_{21}$.

Соотношение взаимности вытекает из фундаментального принципа микроскопической обратимости, сформулированного Толмэнном [415]. Этот принцип в наиболее общем виде указывает на симметричность относительно времени микрофизических законов, определяющих движение частиц, делающую его инвариантным к преобразованиям времени в ту или другую сторону [411]. Применяя принцип микроскопической обратимости к химическим процессам, Толмэн отмечает, что в отсутствие внешних воздействий на систему она приходит к состоянию равновесия так, что... «частота любого имеющего место молекулярного процесса должна быть равна частоте соответствующего обратного процесса...». Это означает, что «...при равновесных условиях... любой молеку-

лярный процесс и обращение этого процесса будут иметь место в среднем с одинаковой частотой...», т. е. скорости прямого и обратного ему процесса при равновесии всегда должны быть равны независимо от любого возможного пути достижения этого равновесия. Отсюда следует, что равновесие поддерживается не за счет циклических процессов, а обязательно сбалансированием на каждом этапе.

Так, например, в процессе, состоящем из этапов $A \xrightarrow{I} B \xrightarrow{II} C \xrightarrow{III} A$, равновесие не может осуществляться в результате уравнивания циклических переходов $A \xrightarrow{I} B \xrightarrow{II} C$, а только сбалансированием на каждом из этапов: $A \rightleftharpoons B$. Следова-



тельно, для реализации равновесия недостаточно того, чтобы имело место равенство скоростей каждого из этапов, т. е. $(r_I)_e = (r_{II})_e = (r_{III})_e$, а требуется выполнение условия $(r_I)_e = (r_{II})_e = (r_{III})_e = 0$. Тогда прекращение процесса на одном из этапов, например введением отрицательного катализатора, не смещает равновесие в системе в целом. В рассматриваемом примере прекращение переходов на этапе I, т. е. $A \rightleftharpoons B$, не изменит равновесных концентраций всех компонентов A, B и C [416]. Этим такое равновесие и отличается от циклического равновесия, если бы последнее могло осуществиться.

Поэтому принцип микроскопической обратимости в трактовке его для химических процессов при равновесии выражает принцип «детального баланса» или «детального равновесия» [417], самоуравнивания каждого из этапов, переход по которым компенсируется обратным переходом в исходное состояние обязательно по тому же пути.

Применимость к химическим превращениям термодинамики необратимых процессов фактически означает и распространение на них и в отсутствие равновесия следствий, вытекающих из более широкого принципа микроскопической обратимости. Элементарные химические процессы в отсутствие равновесия протекают независимо от аналогичных процессов в обратном направлении с независимой от них частотой (уравниваясь с ними в точке равновесия), но всякий процесс, некомпенсируемый при равновесии, противоречил бы принципу микроскопической обратимости. Поэтому независимо от отсутствия взаимной компенсации в неравновесной области принцип микроскопической обратимости и здесь накладывает определенные ограничения. Всякий предполагаемый элементарный процесс следует рассматривать с точки зрения того, каким путем он будет компенсироваться в равновесной области, независимо от того, где он протекает. Такие ограничения возникают и при рассмотрении кинетических закономерностей реакций, что мы здесь кратко упомянем.

1. При протекании реакции через некоторую последовательность элементарных стадий в прямом направлении, процесс в обратном направлении в тех же условиях, как правило, будет реализовываться через аналогичную последовательность обращенных стадий, если при равновесии сохранится та же их совокупность. Так, для процесса $A \rightarrow B$, осуществляющегося через стадии $A \rightarrow Z_1 \rightarrow Z_2 \rightarrow \dots \rightarrow Z_{s-1} \rightarrow Z_s \rightarrow B$, при сохранении этой совокупности в точке равновесия каждой из стадий будет соответствовать обращенная стадия, идущая с той же скоростью, т. е. реализуется обратный процесс $B \rightarrow Z_s \rightarrow Z_{s-1} \rightarrow \dots \rightarrow Z_2 \rightarrow Z_1 \rightarrow A$. Каждый из обоих процессов не зависит от другого, а следовательно, мог бы протекать и в отсутствие другого и вдали от равновесия через те же самые стадии. При этом существенно, чтобы условия обращения были теми же, т. е. концентрация продукта реакции (становящегося исходным веществом) при ее обращении была бы той же, иначе не исключено возникновение каких-либо других параллельных путей. Анализ стадийных схем реакций как раз обычно проводится с учетом принципа микроскопической обратимости и рассматриваются совокупности обращенных стадий в обратном направлении.

2. Так как при равновесии быстрые процессы компенсируются обращенными процессами с той же скоростью, а медленные — медленными, происходящими независимо, соотношение скоростей стадий в обращенной реакции в тех же условиях вдали от равновесия должно сохраниться таким же, как и в прямой реакции. Это очевидно и из того, что при обращении процесса скорости квазиравновесных стадий практически не изменяются, а скорости медленных стадий должны стать меньше, чем в прямом направлении. Такой случай уже рассматривался в гл. IV (см. с. 133). Это же означает, что при обращении реакции, протекающей через лимитирующую стадию, она же останется лимитирующей.

3. Если процесс протекает через определенные промежуточные соединения, то при обращении в тех же условиях сохраняется совокупность образующихся и разлагающихся (в обратной последовательности) тех же промежуточных соединений, т. е. природа их в процессе в прямом и обратном направлениях должна быть идентичной. В противном случае возникали бы какие-либо другие стадии или этапы, которые должны были компенсироваться при равновесии, отсутствие их уравнивания в обратном направлении противоречило бы принципу микроскопической обратимости. Так, при гидрировании этилена на металлах предполагается образование промежуточной полугидрированной формы C_2H_5Z , следовательно, возникновение ее нужно учитывать и в реакции дегидрирования этана в тех условиях.

4. Если процесс осуществляется в нескольких параллельных направлениях, преимущественным будет то, в котором скорость наиболее велика. При равновесии это направление должно компенсироваться обратным процессом с той же скоростью, следовательно

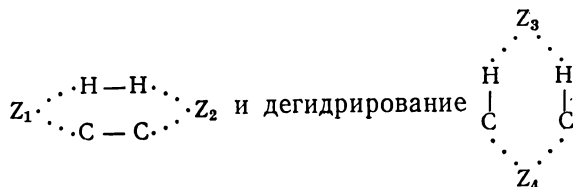
в этой точке обращение, естественно, делает преимущественным то же направление. Вдали от равновесия то же направление при обращении сохранится преимущественным только при определенных условиях, рассмотренных в работе [418], в частности, в стационарном режиме и при одинаковых порядках реакции в разных направлениях.

5. Закономерности адсорбции в ходе процесса должны быть такими же и при протекании его в обратном направлении. Величины теплот адсорбции и коэффициентов адсорбции, определяемые в реакции и при ее обращении в тех же условиях, также должны быть идентичными. Вещества, адсорбирующиеся в реакции в прямом направлении должны адсорбироваться при тех же их концентрациях в обращенном процессе. Если данное вещество не адсорбируется в прямом направлении реакции, то оно при тех же концентрациях не может адсорбироваться и в обратном направлении.

6. Реакция в прямом и обратном направлениях в одинаковых условиях локализуется на одних и тех же местах поверхности катализатора, конфигурация которых должна быть идентичной. Если реакция осуществляется на поверхностях раздела катализатора с промоторами, то в обратном направлении она должна идти на тех же поверхностях раздела; невозможно, чтобы она в прямом направлении шла на фазовой границе с одним промотором, а при обращении — на границе с другим промотором. При миграции с одного участка поверхности на другой в ходе реакции должна иметь место миграция в обратном направлении при обращении реакции.

Поэтому учет принципа микроскопической обратимости оказывается необходимым при трактовке кинетических закономерностей и механизмов каталитических процессов. Некоторые примеры мы рассмотрим.

В литературе обсуждался вопрос о соответствии схем мультиплетной теории катализа Баландина [43] принципу микроскопической обратимости, чему, как отмечали Каган [419] и Ройтер [420], противоречили первоначальные схемы этой теории [421]. В них изображалось перераспределение связей в индексных группах за счет притяжения двух реагирующих атомов к атому поверхности катализатора, а разрыв этих связей в обратной реакции — притяжением к другим атомам, например гидрирование



(Z_1 , Z_2 , Z_3 и Z_4 — атомы поверхности катализатора).

В такой интерпретации промежуточные комплексы реакции в прямом и обратном направлениях, как видно, оказываются не идентичными.

Для устранения такого противоречия Баландин [422] указал, что индексная группа соприкасается со всеми атомами поверхности, участвующими в прямом и обратном направлениях, т. е. с 4-мя атомами в дублетной, 6-тью атомами в триплетной и 12-тью атомами в секстетной реакциях. Последнее, однако, не преодолевает всех трудностей трактовки, не только потому, что роль атомов, участвующих в активном центре в прямом и обратном направлениях остается не полностью идентичной, но и ввиду затруднений, связанных с геометрией поверхности и возможной неравноценностью соседних атомов. В связи с этим некоторые авторы [423, 424] считают целесообразным исходить из первоначального варианта теории, но исключить притяжение к разным атомам поверхности в прямой и обратной реакциях.

В работе [425] предполагалось, что при разложении нитрида железа в условиях реакции разложения аммиака образующийся азот мигрирует на более активные места поверхности катализатора, откуда десорбируется. Тогда при обращении процесса следовало бы считать, что в синтезе аммиака происходит миграция азота на менее активные участки, что мало вероятно.

В схеме реакции дегидрирования циклогексана в бензол, предложенной Каганом [323], принималось медленное дегидрирование до циклогексена с последующим быстрым диспропорционированием



Следовательно, при обращении процесса в тех же условиях превращение бензола в циклогексан требовало такую же стадию в обратном направлении с наличием с самого начала молекул циклогексана, т. е. автокаталитического характера реакции.

Некоторые авторы (Баур [426], Скрабаль [427]) рассматривали возможность кинетики реакций, не подчиняющейся принципу микроскопической обратимости («бауровская кинетика»). Предположение о таких «односторонних» реакциях основывалось на принятии изменений констант их скорости в разных областях от равновесия. Возможность этого в кинетике химических реакций сомнительна, что отмечает Франк-Каменецкий [277].

3. УЧЕТ ВЛИЯНИЯ ОБРАТНОЙ РЕАКЦИИ

Вопрос о влиянии обратной реакции на наблюдаемую скорость процесса вытекает из общих положений теории стационарных реакций, и мы его частично касались в предыдущей главе. Учет такого влияния специально обсуждался Боресковым [380], Гаджи-Касумовым и автором [428], а также Хэпелом [429].

Для элементарной стадии наблюдаемая скорость ее в соответствии с равенством (II.43) выразится

$$r = r_s - r_{-s} = r_s \left(1 - \frac{r_{-s}}{r_s} \right) \quad (\text{VII.39})$$

и из уравнения (VII.7) имеем

$$r = r_s \left(1 - \frac{\Psi}{K} \right) \quad (\text{VII.40})$$

Как видно, для нахождения скорости элементарной реакции в прямом направлении нет необходимости иметь выражение скорости ее в обратном направлении, а достаточно знать константу равновесия. В соответствии с равенством (VII.6) последнее выражение эквивалентно

$$r = r_s (1 - e^{\Delta G_s / RT}) \quad (\text{VII.41})$$

Для сложных реакций, протекающих по одному маршруту, имеем аналогично выражению (VII.39)

$$r = \vec{r} - \overleftarrow{r} = \vec{r} \left(1 - \frac{\overleftarrow{r}}{\vec{r}} \right) \quad (\text{VII.42})$$

и в соответствии с равенствами (V.137) и (VII.42)

$$r = \vec{r} \gamma \quad (\text{VII.43})$$

где

$$\gamma = 1 - \left(\frac{\Psi}{K} \right)^{1/\bar{\sigma}} \quad (\text{VII.44})$$

и

$$\vec{r} = k \vec{f} \quad (\text{VII.45})$$

В таком виде выражение скорости наблюдаемой реакции (VII.43) было дано в нашей работе [428] [где к нему пришли из равенств (V.142)—(V.144)]. Оно эквивалентно равенству (V.140) и обладает характерной особенностью, показывая, что для учета влияния обратной реакции в данном случае также не требуется знания ее кинетики, достаточно обладать информацией (или предположением) о величине среднего стехиометрического числа (стехиометрического числа лимитирующей стадии). При наличии такой информации наблюдаемые на опыте зависимости дают возможность найти кинетическое уравнение реакции в прямом направлении, тем самым учитывая влияние обратной реакции.

Поправочный множитель эквивалентен также следующему выражению:

$$\gamma = 1 - \left[\frac{\prod (y_{j'})^{v_{j'}}}{\prod y_{j''}^{v_{j''}}} \right]^{1/\bar{\sigma}} \quad (\text{VII.46})$$

где y_j и $y_{j''}$, как и раньше, — отношения текущих концентраций к равновесным, соответственно, для исходных веществ и продуктов реакций; отношение в правой части равенства определяется стехиометрией реакции.

Таким образом, влияние обратной реакции на скорость и кинетику процесса может характеризовать поправочный множитель γ , изменяющийся от $\gamma = 1$ при достаточном удалении от равновесия, когда

$$\Psi/K \ll 1 \quad (\text{VII.47})$$

до $\dot{\gamma} = 0$ при равновесии, когда $\Psi/K = 1$. Для практически необратимых реакций во всем интервале их протекания выполняется неравенство (VII.47) и влияние обратной реакции не должно учитываться. Как видно, значение γ при данном составе реакционной смеси определяет необходимость (или отсутствие ее) учета влияния обратной реакции и является критерием возможности пренебрежения этим влиянием. Этим критерием может быть величина

$$\gamma \gtrsim 0,9 \quad (\text{VII.48})$$

(поскольку неточность кинетических измерений обычно не менее 10%). Если такое условие выполняется при данном составе реакционной смеси и степени приближения к равновесию, оно, очевидно, будет всегда выполнено и при меньшем приближении к нему во всем остальном интервале протекания реакции. При оценке множителя γ для выяснения возможности пренебрежения влиянием обратной реакции точное значение его несущественно, лишь бы оно превышало указанное значение 0,9. Из его выражения (VII.46) видно, что если условие (VII.48) выполняется при наибольшем из возможных значений $\bar{\sigma}$, оно обязательно будет выполнено и при всех меньших $\bar{\sigma}$ (когда стехиометрическое число точно не известно). Чем меньше $\bar{\sigma}$ и чем больше образуется продуктов реакции (т. е. чем меньше второе слагаемое в правой части равенства (VII.46), тем при большем приближении к равновесию возможно пренебрежение влиянием обратной реакции. Оценка такой возможности для разных реакций и условий дана в [428]. Величину γ Хэппел называет «потенциальным членом» [429], рассматривая его, как движущую силу химического сродства в реакции.

При точной информации о величине $\bar{\sigma}$ поправка на влияние обратной реакции вычисляется совершенно точно, и такой путь был использован в ряде работ, например [205, 208, 213, 293, 388, 430—432].

Таким образом, измеряя на опыте наблюдаемые скорости реакции r , вычисляя для каждой из них значения γ , мы можем найти величины, характеризующие скорость реакции в прямом направлении \vec{r} , из отношения

$$\vec{r} = r/\gamma \quad (\text{VII.49})$$

Для многомаршрутных процессов учет влияния обратной реакции по данному маршруту в таком же виде возможен в тех случаях, когда скорости реакции по отдельным маршрутам могут быть расчислены на скорости в прямом и обратном направлениях.

Этот вопрос обсуждался в предыдущей главе, и были отмечены такие случаи, сводящиеся к равновесности всех маршрутов, кроме данного, отсутствию у разных маршрутов общих стадий либо наличию только быстрых общих стадий. Тогда можно рассматривать величины γ_i для i -того маршрута.

4. РАВНОВЕСИЯ БЫСТРЫХ СТАДИЙ

Как указывалось в предыдущих главах, в быстрых стадиях каталитических реакций скорости их в прямом и обратном направлениях мало отличаются друг от друга, вследствие чего такие стадии трактуются как практически равновесные (квазиравновесные). Поэтому при интерпретации кинетических данных и изучении стадийных механизмов рассматриваются равновесия, устанавливающиеся в быстрых стадиях. Они могут быть по своему характеру описаны следующими уравнениями.

1. Адсорбционные равновесия исходных веществ:

$$v_{11}A_1 + Z = Z_1 \quad (\text{VII.50})$$

2. Равновесия десорбции продуктов:

$$Z_s = v'_{11}A'_1 + Z \quad (\text{VII.51})$$

3. Адсорбционно-химические равновесия:

$$v_{11}A_1 + v_{12}A_2 + Z = Z_1 + v'_{11}A'_1 + v'_{12}A'_2 \quad (\text{VII.52})$$

или

$$v_{21}B_1 + v_{22}B_2 + Z_2 = Z + v'_{21}B'_1 + v'_{22}B'_2 \quad (\text{VII.53})$$

4. Поверхностные превращения промежуточных соединений:

$$\xi_1 Z_1 = \xi_2 Z_2 \quad (\text{VII.54})$$

где ξ_1 и ξ_2 — стехиометрические коэффициенты при промежуточных соединениях, в остальных уравнениях они для простоты приняты равными единице, хотя могут отличаться от нее, что не меняет рассуждений.

Установление таких равновесий (VII.50)—(VII.53) позволяет выразить концентрации промежуточных соединений, участвующих в этих стадиях (кроме последнего случая), через концентрации (парциальные давления) компонентов реакции в объемной (газовой или жидкой) фазе. Промежуточные соединения, вступающие во взаимодействие в данной стадии, образуются в предшествующих стадиях, а возникающие в ней принимают участие в последующих стадиях. Выражая соответствующим образом концентрации промежуточных соединений, участвующих в быстрых стадиях, через концентрации компонентов реакции в объемной фазе, мы имеем возможность перейти от скоростей отдельных стадий к кинетическим уравнениям процесса. Здесь не существенно, каким путем данное равновесие устанавливается, важно лишь, чтобы рассматриваемая стадия была действительно равновесной.

Такой путь перехода к кинетическим уравнениям отличается от обсуждавшегося в предыдущих главах пути, использующего

принцип квазистационарных концентраций, без первоначального разграничения быстрых и медленных стадий. В некоторых случаях он оказывается более простым и приемлемым.

Для выражения концентраций промежуточных соединений в быстрых адсорбционных и десорбционных стадиях используются уравнения адсорбционного равновесия в идеальном или реальном поверхностном слое. В эти уравнения входят концентрации (летучести) промежуточных соединений в поверхностном слое, но они в силу равновесий (VII.50) и (VII.51) могут быть выражены через концентрации (парциальные давления, летучести) веществ A_1 или A'_1 в объемной фазе.

Равновесия типа (VII.52) и (VII.53) отличаются от обычных адсорбционных (VII.50) и (VII.51) тем, что устанавливаются в ходе взаимодействия между одними веществами, находящимися на поверхности (Z_1 или Z_2) и другими ($A_1, A_2, A'_1, A'_2; B_1, B_2, B'_1, B'_2$) в объемной фазе (поэтому они и названы адсорбционно-химическими [179]). Хотя вследствие практического равенства скоростей этих стадий в прямом и обратном направлениях они равноправны, при протекании реакции через последовательность таких равновесных стадий существенно, выражают ли они в прямом направлении образование или разложение промежуточного соединения. В зависимости от этого различают адсорбционное и десорбционное направления таких стадий [346].

Если промежуточные соединения рассматривать как некоторые вещества X_1 и X_2 в адсорбированном состоянии, то можно учесть равновесия адсорбции и десорбции типа

$$X_1 + Z = Z_1 \quad (\text{VII.55})$$

и

$$Z_2 = Z + X_2 \quad (\text{VII.56})$$

т. е. считать, что концентрации Z_1 и Z_2 определяются летучестями p_{X_1} и p_{X_2} , которые имеют чисто термодинамический смысл, представляя собою величины, не измеряемые непосредственно на опыте, но полностью характеризующие Z_1 и Z_2 . Тогда равновесия (VII.52) и (VII.53) можно представить алгебраическими суммами адсорбционных и химических равновесий (VII.55) и

$$v_{11}A_1 + v_{12}A_2 = X_1 + v'_{11}A'_1 + v'_{12}A'_2 \quad (\text{VII.57})$$

а также (VII.56) и

$$v_{21}B_1 + v_{22}B_2 + X_2 = v'_{21}B'_1 + v'_{22}B'_2 \quad (\text{VII.58})$$

Отсюда летучести p_{X_1} и p_{X_2} , которые, очевидно, должны входить в кинетические уравнения, выразятся с помощью закона действующих масс для равновесия:

$$p_{X_1} = K_1 \left(p_{A_1}^{v_{11}} p_{A_2}^{v_{12}} / p_{A'_1}^{v'_{11}} p_{A'_2}^{v'_{12}} \right) \quad (\text{VII.59})$$

$$p_{X_2} = K_2^{-1} \left(p_{B'_1}^{v'_{21}} p_{B'_2}^{v'_{22}} / p_{B_1}^{v_{21}} p_{B_2}^{v_{22}} \right) \quad (\text{VII.60})$$

где K_1 и K_2 — константы равновесия стадий.

Эти выражения подставляют в скорости соответствующих медленных стадий, в которых участвуют данные промежуточные соединения. Как видно, именно установление адсорбционно-химических равновесий здесь и позволяет выразить не определяемые на опыте концентрации промежуточных соединений через некоторые константы и парциальные давления компонентов реакции, измеряемые в эксперименте. Выводы уравнений с помощью адсорбционно-химических равновесий в общем виде даны автором [17] и Темкиным [346]. Установление адсорбционно-химических равновесий может приводить к тому, что вещества, отсутствующие на поверхности, все-таки тормозят реакцию, так как концентрация их в объемной фазе регулирует количества других веществ, находящихся на поверхности. Примером этого является реакция синтеза аммиака. Эта реакция тормозится аммиаком вследствие адсорбционно-химического равновесия его с водородом и поверхностным азотом [170], поэтому знаменатель кинетического уравнения содержит концентрацию аммиака, хотя последний не находится на поверхности.

Равновесия типа (VII.54) позволяют выразить летучести одних промежуточных соединений Z_1 через летучести других Z_2 . Такие равновесные стадии рассматриваются, например, в синтезе аммиака — стадия 3 схемы (V.86), в некоторых случаях они могут быть для удобства формально объединены с другими быстрыми стадиями.

Рассмотрение и изучение закономерностей адсорбционных стадий, в том числе при установлении в них равновесия, является неотъемлемой частью выяснения механизма каталитических процессов. Вопрос о чисто адсорбционных равновесиях здесь не нуждается в отдельном рассмотрении.

Адсорбционно-химические равновесия встречаются во многих процессах. Так, в реакции синтеза аммиака возникает не только равновесие между адсорбированным азотом и водородом и аммиаком в газовой фазе — стадия 2 схемы (IV.43) [162, 170], рассматривается также адсорбционно-химическое равновесие стадии 4 схемы (V.86) [290]. В присутствии кислородсодержащих веществ в этой же реакции одновременно устанавливается равновесие поверхностного кислорода с водородом и водяным паром (V.87) [156, 343], которое возникает и в ряде других процессов — в реакциях переноса дейтерия между водяным паром и водородом [433], в определенных условиях реакции конверсии окиси углерода водяным паром, когда она протекает через лимитирующую стадию [434], в процессе конверсии метана [435], возможно ее установление и в некоторых окислительных процессах, например при окислительно-восстановительном механизме реакции окисления водорода на окисных катализаторах. Равновесие (V.87) имеет существенное значение в различных реакциях гидрирования и дегидрирования органических соединений на металлах при отравлении кислородсодержащими веществами, например при дегидрировании спиртов [436].

Аналогичное равновесие возникает в реакции газификации углерода водяным паром, где при взаимодействии с поверхностным углеродом ZC образуется адсорбированная окись углерода [328]:

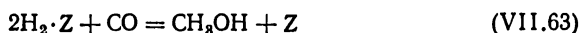


В реакциях превращений органических соединений на металлах в присутствии водорода происходит частичный крекинг с образованием поверхностного углерода, который взаимодействует с водородом с возникновением адсорбционно-химического равновесия [437, 438]:



(см. также [251]).

В реакции синтеза метанола на цинк-хромовых катализаторах рассматривается механизм процесса, учитывающий установление адсорбционно-химического равновесия между адсорбированным водородом, окисью углерода и метанолом [439]:



Равновесие с поверхностным кислородом рассматривается и при окислении сернистого газа [440, 441]:



Таким образом, круг адсорбционно-химических равновесий, устанавливающихся в каталитических реакциях, может быть очень широк. Равновесия могут быть и более сложными, с участием более, чем одного вещества в поверхностном слое, например, равновесие (V.86) при адсорбции не только кислорода, но и водорода [442]. Тогда существенно, что одновременно имеют место адсорбционные равновесия, также позволяющие выразить летучесть компонентов в поверхностном слое через парциальные давления в газовой фазе.

В литературе имеется ряд работ, где детально исследовались и анализировались адсорбционно-химические равновесия с целью выяснения механизма соответствующих каталитических реакций и соотношений скоростей стадий, характера неоднородности каталитических поверхностей, величин прочности поверхностных соединений и их энергий связей, как и других термодинамических характеристик поверхностного слоя, а также для изучения действия модифицирующих добавок. Подробно изучались равновесия поверхностного азота с водородом в реакции синтеза аммиака [179], равновесие поверхностного кислорода с водородом (V.87) на никелевых катализаторах [442—444], на серебре, платине и палладии [444, 447], на окислах железа, кобальта, меди и ванадия, модифицированного платиной [444—446] равновесие поверхностного углерода с водородом на никеле [47, 437, 438]. Результаты этих исследований дают важную информацию, способствующую лучшему пониманию закономерностей каталитиче-

ских процессов. Изучение адсорбционно-химических равновесий, очевидно, целесообразно в дальнейшем расширить, особенно в сочетании с другими исследованиями, как это было сделано для равновесия (VII.62) [438, 448—450]. В этом случае были получены взаимно согласующиеся данные при изучении равновесия (VII.62), кинетики его установления в обоих направлениях, природы возникающих поверхностных и объемных соединений (с применением меченых водорода и углерода), влияния блокирования катализатора углеродом на скорости других процессов, а также кинетики адсорбции метана. Такой комплексный подход существенно дополняет имеющиеся данные и делает их достаточно надежными.

Разумеется, в тех процессах, в быстрых стадиях которых возникают не адсорбционно-химические, а адсорбционные равновесия, аналогичные исследования также дают новую необходимую информацию. При этом, однако, необходимо учитывать возможность образования поверхностных соединений другого характера, чем возникающих в ходе самой реакции.

Таким образом, учет и исследования равновесий быстрых стадий каталитических процессов могут быть важным этапом выяснения их кинетических закономерностей, см. также монографию [190].

5. ЛИНЕЙНЫЕ СООТНОШЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА В КИНЕТИКЕ

При рассмотрении закономерностей каталитических процессов в литературе часто отмечались различные линейные корреляции между величинами R^* , связанными со скоростью реакции и другими величинами Δ , прямо или косвенно обусловленными некоторыми термодинамическими характеристиками системы [227]:

$$\delta_R R^* = \alpha^* \delta_\Delta \Delta \quad (\text{VII.65})$$

где σ_R и σ_Δ — операторы, показывающие изменения свойств данных веществ, вызывающих изменения рассматриваемых характеристик; α^* — коэффициент.

Так как эти соотношения включают в себя зависимости, линейно связанные с изменением энергии Гиббса, они были в общем виде сформулированы как «линейные соотношения свободной энергии» [122] или «внетермодинамические соотношения» [227]. Последний термин был введен потому, что рассматриваемые корреляции не являются формально структурной частью термодинамики, находясь, строго говоря, вне ее сферы. В то же время, они приближаются к термодинамическим трактовкам тем, что не требуют детального микроскопического анализа систем. Подробное рассмотрение линейных соотношений энергии Гиббса в органических реакциях было проведено в монографии [227], а обзоры их проявления в гетерогенном катализе — в [228, 451].

Первым из соотношений энергии Гиббса, обнаруженным в гетерогенном катализе, был «компенсационный эффект», уже

рассмотренный в гл. III. Как указывалось выше, такой эффект, как универсальное явление в катализе, по-видимому, не существует, а вопрос о его проявлении в некоторых случаях нельзя считать вполне ясным.

Одним из соотношений энергии Гиббса, пришедших из гомогенных реакций и плодотворно использованных в кинетике гетерогенного катализа, оказалось соотношение Бренстэда—Поляни [452—454], которое в общем виде может быть выражено как пропорциональность изменений гиббсовой энергии активации и энергии Гиббса [227]:

$$\delta \Delta G^\ddagger = \alpha^\ddagger \delta \Delta G \quad (\text{VII.66})$$

в ряду варьируемых некоторых кислотно-основных характеристик системы. Оно было впервые установлено для реакций кислотного катализа в виде линейной зависимости между логарифмами констант скорости, характеризующих каталитическое действие разных однотипных кислот или оснований, и констант их ионизации. Так как константа скорости элементарной стадии связана с гиббсовой энергией активации, а константа равновесия — с изменением гиббсовой энергии процесса, такая зависимость охватывается соотношением (VII.66). Было обнаружено затем, что это соотношение широко распространено для реакций в растворах [107], а аналогичная зависимость в виде линейного соотношения между величинами энергий активации и тепловых эффектов:

$$E_t = \text{const} + \alpha^\ddagger Q_t \quad (\text{VII.67})$$

— в рядах однотипных гомогенных газовых реакций с участием атомов и радикалов [120, 454, 455], а также в электродных процессах [456, 457] и в электрокатализе [458]. Исчерпывающих теоретических интерпретаций и обоснования его дано не было, несмотря на ряд попыток — из анализа потенциальных кривых [111, 456, 459, 460], рассмотрения изменений свойств переходного состояния при некоторых воздействиях [454] и с квантовохимической точки зрения [461].

Соотношение Бренстэда—Поляни было распространено Темкиным на адсорбцию и гетерогенный катализ [462]. Постулировалось сохранение линейного соотношения между кинетическими и термодинамическими характеристиками элементарных стадий (VII.67) в каталитических и адсорбционных процессах при переходе от одного участка неоднородной поверхности катализатора к другому. Для адсорбционных стадий это означает пропорциональность изменений величин энергии активации и теплового эффекта адсорбции на данном месте поверхности, т. е.

$$(E_a)_i = \text{const} - \alpha q_i \quad (\text{VII.68})$$

($0 \leq \alpha \leq 1$) и соответственно для десорбционных стадий

$$(E_d)_i = \text{const} + (1 - \alpha) q_i \quad (\text{VII.69})$$

Эти выражения для процесса в прямом и обратном направлениях согласуются с требованиями термодинамики, так как раз-

ность обоих равенств приводит к уравнению (II.92). Они могут быть записаны также в виде соотношения между константами скорости и равновесия элементарных стадий

$$k_i = gK_i^{\alpha^*} \quad (\text{VII.70})$$

где g — коэффициент пропорциональности; $-1 \leq \alpha^* \leq 1$.

В общем виде подобные соотношения выражают пропорциональность изменений стандартной гиббсовой энергии активации ΔG^\ddagger и стандартной энергии Гиббса ΔG° соответствующих элементарных стадий на разных участках поверхности:

$$\delta \Delta G_i^\ddagger = \alpha^* \delta \Delta G_i^\circ \quad (\text{VII.71})$$

Так как рассматриваемые выражения вытекают из линейной связи между данными величинами на каждом месте поверхности катализатора, они были названы «соотношениями линейности» [17] (применяется также термин «соотношение переноса» [346]). Равновесные характеристики, входящие в равенства (VII.68)—(VII.71), для процессов в реальных адсорбированных слоях зависят от степени покрытия поверхности катализатора θ . Поэтому наблюдаемая в многочисленных работах (см. [17]) зависимость энергии активации от θ может свидетельствовать о выполнении линейных соотношений энергии Гиббса (хотя и необязательно).

Соотношения линейности легли в основу выводов кинетических уравнений каталитических и адсорбционных процессов на неоднородных поверхностях. При этом коэффициент α^* оказывается близким к 0,5, что не нашло строгого объяснения. Соответствие получаемых выражений опыту указывает на справедливость принятых соотношений.

Они были распространены для некоторых реакций с участием водорода на переход от поверхности одного катализатора к другому [162, 463, 464] (при сохранении механизма каждой из рассматриваемых реакций), а также на переход от реакции одного гомолога к другому [436, 464]. Соотношение линейности объясняет [17] наблюдаемое в ряде случаев сохранение величин энергии активации при отравлении катализаторов и при спекании (см. гл. VIII). Учет этого соотношения оказывается полезным и необходимым и при анализе других закономерностей в кинетике каталитических реакций.

Боресков [465] принял, что соотношение линейности описывает влияние изменения работы выхода $\Delta\phi$ электрона полупроводников на энергию активации элементарных стадий:

$$E = \text{const} + \alpha^* e \Delta\phi \quad (\text{VII.72})$$

(где e — заряд электрона; знак коэффициента α^* зависит от характера стадии и заряжения поверхности катализатора).

Для описания влияния реакции на изменение гиббсовой энергии поверхностного слоя катализатора также принимается линейное соотношение [466]:

$$E = \text{const} + \alpha^* \Delta G^* \quad (\text{VII.73})$$

где ΔG^* выражает изменения ΔG° по сравнению с величиной, соответствующей стационарному состоянию поверхности.

Близкое к этому соотношение было учтено в работе [467] для описания изменений скорости процесса дегидрирования изоамиленов на цинк-хромовом катализаторе.

Для анализа закономерностей, указывающих на множественность стационарных режимов реакции гидрирования окиси углерода [279], как и для интерпретации возникновения автоколебаний в процессе окисления водорода на никеле [468], принимается зависимость энергии активации некоторых стадий от степени покрытия поверхности катализатора вследствие взаимного влияния в поверхностном слое. Такая зависимость также может быть описана обсуждаемыми линейными соотношениями энергии Гиббса.

Приведенные выше соотношения линейности охватывали закономерности элементарных стадий, с переходом от этих закономерностей к кинетике процессов в целом. В отличие от этого в некоторых работах авторы их исходили из соотношений для наблюдаемых непосредственно в опыте кинетических величин. В работах Баландина и его школы, суммированных в монографиях [43, 469] для оценки энергий связей поверхностных соединений, возникающих в ходе каталитических реакций, принималась пропорциональность величин наблюдаемой энергии активации и энергетического барьера:

$$E = \alpha^* H \quad (\text{VII.74})$$

где H — теплота образования или разложения соответствующего промежуточного поверхностного соединения, в котором $\alpha^* = -0,75$.

Выражение энергетического барьера в виде алгебраической суммы соответствующих энергий связей позволяло, измеряя энергии активации нескольких реакций, решая систему получающихся уравнений, находить искомые величины энергий связей (метод подробно проанализирован в [17]).

Пропорциональность величин энергий активации и энергий связей постулировалась ранее для некоторых гомогенных реакций [470], что использовалось для расчетов энергий связей в элементарных реакциях [471], см. также [455]. Как указывают Баландин и Толстопова [472], выражение (VII.74) аналогично соотношению Семенова [120] для экзотермических гомогенных реакций с участием свободных радикалов:

$$E = 11,5 - 0,25Q \quad (\text{VII.75})$$

где Q — тепловой эффект реакции.

Однако равенство (VII.74) не согласуется с требованиями термодинамики при рассмотрении прямой и обратной реакций.

В наших работах [144, 464] было применено соотношение

$$E = \text{const} + \alpha^* H \quad (\text{VIII.76})$$

с значениями $\alpha^* = 0,5$ и $\alpha^* = -0,5$ соответственно для экзотермических и эндотермических реакций, согласующееся с равенством (V.146). Оценка энергий связей с помощью этого соотношения дала более надежные величины, хотя общие недостатки данного подхода здесь также не могли быть преодолены (отсутствие точной информации о механизме каждой из рассмотренных реакций и условность расчленения теплот образования промежуточных поверхностных соединений в целом на слагаемые в виде энергий отдельных связей).

Сформулированный Баландиным принцип энергетического соответствия рассматривает взаимосвязь энергии активации на разных катализаторах с величинами энергий возникающих и разрывающихся в данной реакции связей. Такая зависимость при неизменном механизме и кинетике реакции описывается «вулкано-образными кривыми» с максимумами, соответствующими теплоте образования промежуточных соединений, равной половине теплового эффекта реакции. Баландиным и его сотрудниками приводятся многочисленные случаи выполнения таких корреляций. Отсутствие точных экспериментальных кинетических данных, как и величин энергий связей, существенно ограничивает надежность такой проверки. В этой форме ограниченность принципа энергетического соответствия обусловлена и тем, что он не учитывает ряд факторов, в частности, влияние условий процесса [17, 46]. В более общей форме принцип можно выразить в виде линейного соотношения энергий Гиббса, указывающего на соответствие максимальной в данных условиях скорости процесса оптимуму прочности промежуточных соединений. Разумеется, рассматриваемые соотношения выполняются лишь с известной степенью приближенности. Изменения энергии Гиббса в них охватывают лишь энтальпийные, но не энтропийные слагаемые.

Линейные соотношения энергии Гиббса могут проявляться и в корреляциях активности катализаторов с энергиями их связи с кислородом. Такие соотношения, как отмечает Боресков [473], являются существенным фактором, определяющим активность окисных катализаторов в реакциях окисления.

Поповский [474], располагая точными значениями энергий связей поверхности окисных катализаторов с кислородом, показал зависимость от них скорости реакций с участием кислорода (глубокого окисления, изотопного обмена, разложения окиси азота, окисления аммиака и окиси углерода), а также корреляцию со средними энергиями связей глубокого окисления углеводородов, укладываемую в линейные соотношения энергий Гиббса. Им были также найдены корреляции с другими равновесными харак-

теристиками — равновесным давлением кислорода окисных катализаторов и гиббсовой энергией их атомизации.

В работе японских исследователей [475] даны корреляции скорости окисления окиси углерода с объемными характеристиками взаимодействия компонентов с катализатором. Эти корреляции графически выражаются также вулканообразными кривыми. Аналогичные корреляции отмечаются для разложения муравьиной кислоты на металлах относительно прочности образующихся промежуточных форматов [476]. Ройтер и Голодец с сотр. [13, 398, 477, 478] приводят многочисленные данные, свидетельствующие о выполнении различных корреляций с термодинамическими характеристиками для реакций окисления и других процессов, что в некоторых случаях описывается формально вулканообразными кривыми. Йонеда [228] отмечает зависимость гиббсовой энергии активации от изменений энергий некоторых связей, например отрыва гидридного иона при деалкилировании моноалкилбензолов, а также зависимость от изменений энтальпии в реакции крекинга цетана, дегидратации спиртов и дегидрогалогенировании галогеналкилов. Йонеда указывает также на взаимосвязь изменений скорости и энергии активации дегидрирования спиртов и алкилциклогексанов с квантовохимическими индексами реакционной способности и со склонностью к делокализации (что, по-видимому, симбатно изменениям энергий связей).

Наличие подобных корреляций свидетельствует о выполнении линейных соотношений данного типа в катализе. Значительная их часть может быть выведена в определенном приближении из соотношений линейности. В этих соотношениях величины их постоянных могут изменяться при переходе от одних веществ к другим. Это и накладывает ограничения на термодинамические возможности предсказаний скоростей реакции и оптимальных характеристик [478]. В силу изменений постоянных соотношения линейности коррелируемые объекты могут попадать в разные серии, что лишает такие корреляции предсказательной силы. Рассмотрение некоторых корреляций и зависимостей от термодинамических величин дано также в монографии [479] и обзорах [34, 35].

В ряде работ обсуждается возможность выполнения в некоторых сериях каталитических реакций зависимостей, аналогичных описываемым уравнениями Гаммета [107, 227] и Тафта [480] (см. также [481]). Напомним, что эти уравнения характеризуют эффект влияния заместителей j в рассматриваемых рядах реакций i , выражая его, независимо от конкретного характера, общей зависимостью

$$\ln \frac{\chi_{ji}}{\chi_{oi}} = \rho_i \sigma_j \quad (\text{VII.77})$$

где χ_{oi} и χ_{ji} — константы скорости или равновесия в реакции i соответственно до и после введения j -того заместителя; ρ_i — константа, характеризующая данную i -тую реакционную серию; σ_j — величина, описывающая влияние заместителя (в частности, логарифм отношения констант ионизации соответствующих кислот).

В обзоре Крауса [451] приводится ряд данных о реакциях гидрирования, гидрогенолиза, дегидрирования, дегидрогалогенирования, декарбонилирования, дегидратации и крекинга, где, по мнению автора, закономерности влияния разных заместителей описываются корреляциями Тафта и Гаммета (хотя отмечаются и случаи невыполнения таких зависимостей).

В последующей работе [482] даны корреляции на основе уравнения Тафта для реакций дегидратации разных спиртов, в том числе, с чувствительностью катализаторов к отравлению пиридином и к адсорбции эфиров. Были получены также данные [223], где величины кинетических изотопных эффектов в реакции дегидратации изопропанола на разных катализаторах при замещении дейтерием в разных положениях коррелировали с значениями констант Тафта, вычисленных для данных катализаторов.

Для систематизации Йонедэ [228] вслед за Бударом [483] и Краусом [451] разграничивает явления, описываемые линейными соотношениями энергии Гиббса, на эффекты, вызываемые изменением природы и структуры реакционной системы (δ_s) и изменениями катализатора (δ_k). Они характеризуются соответствующими стабилизационными операторами (δ_s - и δ_k -эффекты). Йонедэ также излагает большое количество экспериментальных данных, полученных, главным образом, японскими исследователями, показывающих распространенность обоих эффектов, связывая их природу, в частности с изменениями кислотных свойств катализаторов и структурными изменениями (см. также последующие работы [484—488]).

Таким образом, линейным соотношениям энергии Гиббса применительно к гетерогенному катализу в литературе уделяется серьезное внимание. Йонедэ [228] даже предлагает формальное обобщенное уравнение скорости процесса, которое учитывает зависимости, обусловленные этими соотношениями. Йонедэ считает также уравнение полезным для планирования реакций (хотя возможности его использования в данном виде весьма проблематичны). Он рассматривает подход с позиций линейных соотношений энергии Гиббса даже как «антитезис кинетическому подходу». Отмечается также возможность применения таких соотношений как для предсказания скоростей реакций и уточнения их механизмов, так и для разработки новых катализаторов [451, 482]. Используя такие корреляции, авторы считают, что тем самым отражается влияние электронных смещений на образование активированных комплексов [227, 451]. При этом выражаются надежды, что такие корреляционные параметры будут служить идеальной мерой каталитических свойств вне их зависимости от условий процессов и концентрации активных центров [451, 484].

Однако для выполнения большинства таких корреляций, очевидно, необходимо, чтобы в данной реакционной серии кинетика и механизм реакции оставались неизменными. Это условие в по-

давляющем большинстве работ устанавливающих различные корреляции, как правило, тщательно не проверяется. Разумеется, наличие таких корреляций могло бы быть полезным и для обратного вывода — о сохранении механизма процесса в данном ряду. Для этого совершенно необходимо, чтобы кинетические измерения были тщательны, полны и точны, а получаемые корреляции оправдывались в достаточно широких интервалах.

К сожалению, такие условия во многих исследованиях также не выполняются. В работах, посвященных линейным соотношениям энергии Гиббса, часто отсутствуют точные кинетические данные, а интерпретация кинетических измерений не всегда достаточно исчерпывающа и объективна. Находимые корреляции иногда ограничены весьма узкими интервалами изменений параметров, что видно из данных, приводимых в работах [451, 482] (см. [35]).

Необходимо иметь в виду, что в соотношениях Гаммета и Тафта термодинамические параметры не зависят от катализатора. Поэтому его влияние на кинетические характеристики реакций разных соединений должно быть скомпенсировано. В обсуждавшихся корреляционных соотношениях описываемые ими явления сводятся к косвенным влияниям заместителей, т. е. к вторичным эффектам. При рассмотрении влияния стабилизационного оператора δ_k (эффекта катализатора) возможны искажения и вследствие изменений пористости и возможного влияния факторов, обусловленных внутренне-диффузионным торможением. Эффект природы и структуры веществ может также искажаться изменениями активности катализатора, что нелегко учесть.

Из различных эффектов линейных соотношений энергии Гиббса в катализе наиболее надежно установленными (хотя и косвенно) следует считать соотношения между энергиями активации и тепловыми эффектами (соотношения линейности). К наличию корреляций в кинетике вообще необходимо подходить с известной осторожностью, поскольку при изменении природы и характера реакционных систем всегда можно ожидать изменений кинетики и механизма процессов.

Вместе с тем надежные корреляции кинетических и термодинамических характеристик всегда полезны, хотя возлагаемые на них надежды бывают иногда преувеличенными.

* *

*

Рассмотрение термодинамических аспектов кинетики показывает важность вопросов, связанных с равновесием и обратимостью каталитических реакций. Учет этих факторов в кинетике оказы-

ваются совершенно необходимым и не столь затруднительным. Для трактовки кинетических данных весьма полезно привлечение представлений термодинамики необратимых процессов, что в дальнейшем принесет, по-видимому, существенную пользу. Использование в кинетике каталитических процессов линейных соотношений энергии Гиббса также в некоторых случаях было исключительно плодотворным, но в ряде направлений нуждается еще в тщательных и точных исследованиях.

VIII. ВОПРОСЫ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ В РЕАЛЬНЫХ АДсорБИРОВАННЫХ СЛОЯХ

Кинетические закономерности и представления, касающиеся протекания реакций в идеальных и реальных адсорбированных слоях достаточно подробно рассматривались в монографии [17], где приведена обширная литература по данному вопросу. Здесь нам остается обсудить некоторые проблемы, связанные с дальнейшим развитием этих представлений, лишь кратко коснувшись основных положений.

1. ИДЕАЛЬНЫЕ АДсорБИРОВАННЫЕ СЛОИ

Идеальным адсорбированным слоем [489] можно назвать поверхностный слой системы твердое тело — адсорбированные вещества, если свойства его удовлетворяют условиям, постулированным Лэнгмюром [24] для «простой адсорбции»:

1) конечное и не изменяющееся в ходе процесса число адсорбирующих мест, на каждом из которых может адсорбироваться одна частица (молекула, атом, радикал);

2) энергетическая равноценность и одинаковая доступность к адсорбции всех адсорбирующих мест, также не изменяющиеся в ходе процесса;

3) отсутствие между адсорбированными частицами какого-либо дальнегодействующего взаимного влияния или взаимодействия на близких расстояниях, приводящих к изменениям характера и прочности поверхностного слоя (кроме химической реакции, если она имеет место в данных условиях).

Выполнение этих условий означает отсутствие каких-либо воздействий реакционной системы на катализатор, приводящих к изменениям количества и качества мест поверхности, исключает какое-либо преимущественное заполнение тех или других участков при адсорбции и не допускает воздействий одних частей поверхностного слоя на другие. При этом величины теплот адсорбции, энергии активации адсорбции и десорбции не должны зависеть от заполнения поверхности.

В идеальном адсорбированном слое закономерности адсорбционного равновесия отвечают уравнению изотермы Лэнгмюра [24]:

$$\theta_j = \frac{(a_j p_j)^{1/\tau_j}}{1 + \sum_i (a_i p_i)^{1/\tau_i}} \quad (\text{VIII.1})$$

(θ_j — степень покрытия поверхности j -тым веществом; p_j — равновесное давление или летучесть его в поверхностном слое; a_j — коэффициент адсорбции; величина ζ_j в экспоненте учитывает возможную диссоциацию при адсорбции на ζ_j частиц, $\zeta_j = 1-3$), а кинетика адсорбционных процессов — уравнениям скорости адсорбции и десорбции, соответственно

$$\begin{aligned} r_a &= k_a p_j (1 - \theta)^{\zeta_j} \\ r_d &= k_d \theta^{\zeta_j} \end{aligned} \quad (\text{VIII.2})$$

где температурная зависимость констант характеризуется величинами энергии активации, соответственно E_a и E_d :

$$\begin{aligned} k_a &= k_a^0 e^{-E_a/RT} \\ k_d &= k_d^0 e^{-E_d/RT} \end{aligned} \quad (\text{VIII.3})$$

Равенства (VIII.2) и (VIII.3) при равновесии соответствуют уравнению изотермы Лэнгмюра, строгий термодинамический вывод которого в разных вариантах дан рядом авторов, причем

$$k_a/k_d = a \quad (\text{VIII.4})$$

т. е. коэффициент адсорбции представляет собой константу адсорбционного равновесия, смысл которой вскрывается статистической термодинамикой [17, 136]:

$$a = \frac{F_a^{\zeta} e^{\zeta T \frac{d \ln F_a}{dT}}}{F e^{1+T \frac{d \ln F}{dT} kT}} e^{\frac{q}{RT}} \quad (\text{VIII.5})$$

(q — теплота адсорбции), а при адсорбции с диссоциацией на разные частицы [17]:

$$\begin{aligned} A_{(\text{газ})} &= \zeta_1 A_1 (\text{адс}) + \zeta_2 A_2 (\text{адс}) + \zeta_3 A_3 (\text{адс}) \\ a &= \frac{F_{A_1}^{\zeta_1} F_{A_2}^{\zeta_2} F_{A_3}^{\zeta_3} e^{T \frac{d}{dT} \ln F_{A_1}^{\zeta_1} F_{A_2}^{\zeta_2} F_{A_3}^{\zeta_3}}}{\zeta^* F k T e^{1+T \frac{d \ln F}{dT}}} e^{\frac{q}{RT}} \\ \zeta^* &= \frac{\zeta_1^{\zeta_1} \zeta_2^{\zeta_2} \zeta_3^{\zeta_3}}{(\zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3)^{\zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3}} \end{aligned} \quad (\text{VIII.6})$$

где F — функция распределения (статистическая сумма по состояниям, отнесенная к единице объема) адсорбирующегося вещества в газовой фазе; F_a , F_{A_1} , F_{A_2} , F_{A_3} — то же в поверхностном слое (см. гл. III).

Из приведенных выражений следует, что

$$E_d - E_a = q \quad (\text{VIII.7})$$

в соответствии с равенством (II.92).

Уравнение Лэнгмюра справедливо для химической, а также физической адсорбции в пределах заполнения поверхности моно-

слоем адсорбированных веществ. Так как в катализе основное значение имеет химическая адсорбция, дальнейшее рассмотрение будет, в основном, относиться к ней.

При малых покрытиях поверхности уравнение Лэнгмюра переходит в уравнения, описывающие область Генри:

$$\theta_j \approx (a_j p_j)^{1/\zeta_j} \quad (\text{VIII.8})$$

где большинство мест остаются свободными, а при достаточно больших равновесных давлениях отвечает области насыщений, когда почти вся поверхность покрыта адсорбированными веществами:

$$\theta_j = \frac{(a_j p_j)^{1/\zeta_j}}{\sum_i (a_i p_i)^{1/\zeta_i}} \quad (\text{VIII.9})$$

При выполнении исходных предпосылок приведенные выражения оказываются справедливыми при условии, что характеризующие их постоянные (коэффициенты адсорбции, константы скорости адсорбции и десорбции, теплоты адсорбции, энергии активации адсорбции и десорбции) сохраняются неизменными на всех участках поверхности. Совокупность выражаемых этими уравнениями зависимостей носит характер закона идеального адсорбированного слоя Лэнгмюра, что может быть сформулировано следующим образом [17]: при равноценности адсорбирующих мест поверхности, их конечном и неизменяющемся количестве, в отсутствие взаимного влияния между адсорбированными частицами закономерности адсорбционного равновесия должны выражаться уравнением изотермы Лэнгмюра, а величины теплот адсорбции — не зависеть от степени заполнения поверхности.

При высоких давлениях P , когда заметны отклонения от законов идеальных газов, уравнение (VIII.1), для адсорбции одного компонента переходит в следующее [155]:

$$\theta = \frac{(a e^{-V_a P/RT_p})^{1/\zeta}}{1 + (a e^{-V_a P/RT_p})^{1/\zeta}} \quad (\text{VIII.10})$$

где V_a — парциальный мольный объем адсорбированного слоя; коэффициент адсорбции a относится к $P = 0$, сохраняя свое значение и при невысоких давлениях.

Аналогичные выражения могут быть получены и для адсорбции смесей. С увеличением давления мольный объем газа V_g уменьшается и при $V_g < V_a$ степень покрытия поверхности с дальнейшим уменьшением V_g также снижается [490] (предполагается неизменность V_a).

Выражения кинетики адсорбции здесь также сохраняются такими, как при обычных давлениях, но вместо P_j входит летучесть адсорбирующегося вещества, а в константы скорости —

множитель, учитывающий сжимаемость адсорбированного слоя и активированных комплексов:

$$\begin{aligned}k_{\alpha}^* &= k_a e^{-V_t P/RT} \\k_d^* &= k_d e^{-(V_t - V_a) P/RT}\end{aligned}\quad (\text{VIII.11})$$

(V_t — парциальный мольный объем активированного комплекса).

Как видно, в области отклонений от законов идеальных газов выражения, соответствующие закону идеальной адсорбции, также нарушаются, константы адсорбционного равновесия зависят от давления, а степень заполнения поверхности возрастает с давлением лишь до определенного предела, проходя через максимум.

При занятии адсорбированными частицами более одного места поверхности без диссоциации (многоцентровая, мультиплетная адсорбция) выражения равновесия и кинетики адсорбции усложняются вследствие возможного многообразия конфигураций в поверхностном слое и в большинстве случаев получены в неявной форме [108, 190, 491—493].

Учет специфики равновесия и кинетики адсорбции является необходимым для перехода к кинетике каталитических реакций. Закономерности кинетики процессов в идеальных адсорбированных слоях вытекают из закона действующих поверхностей, используемого для описания скоростей элементарных стадий. Приведенные здесь уравнения скорости адсорбции и десорбции являются частными случаями применения данного закона. Специфика закона действующих поверхностей и выводы кинетических уравнений на его основе подробно рассматривались выше. Большинство обсуждавшихся в предыдущих главах кинетических уравнений соответствовало этому закону. Здесь существенно то, что при выполнении постулатов идеального адсорбированного слоя кинетические закономерности реакции обязательно должны отвечать закону действующих поверхностей, также как закономерности адсорбционных процессов — закону идеальной адсорбции. Закономерности идеального адсорбированного слоя служат отправными и при трактовке процессов в реальных адсорбированных слоях.

2. РЕАЛЬНЫЙ АДСОРБИРОВАННЫЙ СЛОЙ

Большой экспериментальный материал (предшествующие работы см. сводки в [17, 117]), объем которого возрос в последнее время (например [213, 494—497]), свидетельствует, как правило, об отклонениях закономерностей адсорбционных и каталитических процессов от идеального адсорбированного слоя. Отклонения сводятся к тому, что уравнения равновесия и кинетики адсорбции отличаются от приведенных выше, а величины теплот адсорбции, как и энергии активации адсорбции и десорбции, зависят от заполнения поверхности. Как следствие этого, кинетические уравнения каталитических реакций часто не соответствуют закону действующих поверхностей.

Причиной этих отклонений, очевидно, является невыполнение по крайней мере одного из постулатов, определяющих протекание процессов в идеальных адсорбированных слоях. Действительно, как следует из литературных данных, разные участки каталитических поверхностей одной и той же химической природы энергетически неравноценны, а прочность возникающих поверхностных соединений может быть различной. Это вызывается неодинаковой химической насыщенностью поверхностных атомов, захватом микропримесей, многообразием промежуточных поверхностных комплексов, разрывом поверхностных связей при адсорбции, смещением и образованием новых поверхностных фаз, изменением адсорбционной способности и каталитической активности при переходе от одних граней к другим.

С другой стороны возможно появление взаимного влияния адсорбированных частиц и их взаимодействие с поверхностью, что также вызывает отклонения от картины идеальной адсорбции. Изменения поверхности катализаторов в ходе процессов, обусловленные, в частности, воздействием реакционной системы, влияют на количество и качество адсорбирующих мест, исключая выполнение закономерностей идеального адсорбированного слоя.

Таким образом, закономерности процессов в реальных адсорбированных слоях должны быть обусловлены специфическими особенностями реакционной системы на поверхности твердого тела, которые вытекают из ее свойств, обсуждаемых ниже.

а. Неоднородность поверхности твердого тела

Неравноценность разных участков поверхности возникает за счет ее природы, структуры или химического состава («биографическая неоднородность»). Такая неоднородность проявляется в различных величинах изменений энергии Гиббса ΔG_a образования поверхностных соединений на разных участках. Величины ΔG_a могут изменяться непрерывно при переходе от одного места поверхности к другому с возникновением широкого спектра неоднородности от минимального значения до максимального. Относительную долю i -тых участков с заданной величиной $(\Delta G_a)_i$ («гомотактические участки» [498]), изменяющейся только на бесконечно малую величину, т. е. от $(\Delta G_a)_i$ до $(\Delta G_a)_i + d\Delta G_a$, выражает функция распределения ψ , определяющая характер неоднородности данной поверхности.

Структурные дефекты и дислокации могут и не вносить существенный вклад в неоднородность поверхности, как следует, например, из данных [45, 499, 500]. Это свидетельствует о преобладающей роли энергетики поверхности, определяемой, в первую очередь, другими факторами.

В литературе рассматривается также дискретная, ступенчатая неоднородность поверхности, когда на ней имеется ограниченное небольшое число разных групп участков, характеризующихся оди-

наковыми значениями ΔG_a со скачкообразными изменениями этих величин при переходе от одной группы к другой (например [501—504]). Основанием для таких заключений в большинстве случаев являются термодесорбционные измерения, что, однако, не исключает в принципе возможность существования и других участков с отличающимися энергиями связей. Росс [498] отмечает, что в большинстве случаев предположение о непрерывном распределении разных участков оправдывается лучше. Предельным случаем такой дискретной неоднородности может быть гипотетическое существование немногочисленных, однородных по своей каталитической активности центров поверхности, остальные участки которой принимаются вообще неактивными. Тейлор [505] специально указывает, что адсорбционная и каталитическая активность некоторым образом распределяются между всеми участками поверхности твердого тела (вопреки представлению о наличии немногочисленных «активных центров»).

При протекании процессов на неоднородных поверхностях одновременно заполняются участки разной адсорбционной способности. Однако вероятность того, что данный участок будет занят, определяется характеризующей его энергией Гиббса $(\Delta G_a)_i$. По мере покрытия поверхности происходит, как правило, преимущественное заполнение участков, вероятность покрытия которых выше, чем других (т. е. характеризующих высокими значениями ΔG_a при равной доступности), затем — участков с последовательно снижающимися величинами ΔG_a . Поэтому теплоты адсорбции, соответствующие данным значениям ΔG_a , должны снижаться по мере покрытия, как и энергии активации десорбции, а энергия активации адсорбции — увеличивается.

б. Взаимное влияние в адсорбированном слое

Многочисленные данные показывают, что в поверхностном слое может проявляться взаимодействие между адсорбированными частицами, как на близких расстояниях, так и на далеких. Природа такого влияния оказывается различной (см. [17, 190]), представления о ней сводятся к рассмотрению изменений потенциальной энергии электронов в поверхностном слое, электростатического взаимодействия адсорбированных частиц или воздействия на кинетическую энергию поверхностного электронного газа. В некоторых работах природа взаимодействия не детализируется. Рассматривается также модель двухмерного реального газа с учетом ван-дер-ваальсовых взаимодействий в поверхностном слое.

В результате взаимодействия адсорбированных частиц, передаваемого через поверхность твердого тела, возникают эффекты взаимного влияния, которые рассматриваются как индуцированная неоднородность поверхности [190]. Количественные закономерности процессов при этом могут быть сходными с вызываемыми биографической неоднородностью поверхности.

Некоторые из указанных представлений подверглись дальнейшему развитию в последнее время, на чем мы кратко остановимся. Федянин [506] в ряде публикаций проанализировал ближнедействующее взаимное влияние соседних частиц на гладкой решетке твердого тела с выводом количественных соотношений. В работах Снаговского с соавторами [190, 507] развивается дальше анализ взаимного влияния при цепочечном взаимодействии линейно адсорбированных молекул и рассчитаны конфигурационные энтропийные слагаемые (величина указывает на вклад взаимного влияния). На основе такого анализа была предложена полуэмпирическая модель коллективного взаимодействия с поверхностью, приводящего к индуцированной неоднородности [190]. Рассматривается взаимодействие низших энергетических уровней адсорбированных частиц, а также активированных комплексов в виде формальной зависимости от степени заполнения поверхности. Учет взаимного отталкивания не только адсорбированных частиц, но и их с активированными комплексами был впервые введен Темкиным [462] при анализе взаимодействия в двухмерном поверхностном реальном газе.

Теоретическое обоснование возможности дальнедействующего взаимного влияния адсорбированных частиц было ранее дано Брегером и Жуховицким [508] на основе модели электронного газа Зоммерфельда. Авторы, сравнив взаимное отталкивание по его природе с эффектом ориентации при замещении в ароматических соединениях, показали, что в результате адсорбции возможно изменение характера движения электронов в поверхностном слое твердого тела. Отсюда вытекает определенный характер сил взаимодействия, очень медленно убывающих с расстоянием (пропорционально расстоянию между частицами). Модель поверхностного электронного газа была использована (с учетом изменения его кинетической энергии) в работах Темкина [274, 509, 510].

В предложенной Темкиным модели предполагается образование двухмерного электронного или дырочного газа в поверхностном слое за счет переходов электронов от адсорбирующихся частиц к поверхности или обратно. При этом часть энергии, освобождающейся при адсорбции, должна расходоваться на увеличение кинетической энергии двухмерного газа. Доля расходуемой на это энергии должна возрастать с увеличением степени покрытия вследствие заполнения низших энергетических уровней или переходов электронов с более низких энергетических уровней твердого тела. Отсюда и возникает зависимость теплот адсорбции от заполнения поверхности. Таким же образом рассматривается и одновременная адсорбция нескольких веществ. Возникающие адсорбционные связи здесь должны быть в значительной степени ионными. Для выражения скорости процессов с учетом взаимного влияния активированному комплексу приписывается определенный эффективный заряд, характеризующий переход электронов. Аналогичные рассуждения приводят к выражениям, показывающим

изменения энергии активации процесса с заполнением поверхности. Эти представления были применены для интерпретации закономерностей адсорбции кислорода на серебре [511] и эффектов промотирования в реакции синтеза аммиака [512].

Представления о взаимном влиянии адсорбированных частиц и индуцированной неоднородности также позволяют дать трактовку наблюдаемым основным закономерностям процессов в реальных адсорбированных слоях. В разных условиях, по-видимому, может иметь место преимущественное проявление тех или других эффектов.

Так, в работе [513] наблюдалась одинаковая реакционная способность поверхностного слоя кислорода на серебре $[Ag]O$ в процессе изотопного обмена, хотя при образовании поверхностного слоя $[Ag]_2O$ имеет место резкое падение теплот адсорбции кислорода [514] (по калориметрическим данным). Это приводит к выводу о преимущественном проявлении в данной системе эффекта взаимного влияния, а не неоднородности [509]. Аналогичная равноценность реакционной способности различных участков поверхностного слоя азота наблюдалась при изотопном обмене его на железе [515].

В работе [516] величины теплот адсорбции водорода на специально приготовленных пленках оказались до определенного предела постоянными (возможно, из-за перераспределения вследствие поверхностной миграции или спекания пленок). Ранее, Фрумкин и Шлыгин [517] нашли, что спекание платиновой черни не приводит к заметному изменению интервала наблюдаемых теплот адсорбции, несмотря на резкое уменьшение поверхности и отклонения закономерностей адсорбционного равновесия от идеального адсорбированного слоя. Гориути и Тойа [518] даже приходят к выводу о несостоятельности концепции неоднородности (ввиду неодинаковости распределения теплот адсорбции водорода на одном и том же металле при разных температурах), хотя в их последующей работе [519], таких высказываний уже нет. Как отмечает Брунауэр [520], неизменность теплот адсорбции, даже когда она имеет место, еще не может достоверно свидетельствовать в пользу идеальной адсорбции ввиду возможного наложения взаимно компенсирующих эффектов.

в. Изменения адсорбирующей поверхности в ходе процесса

Эффекты изменений количества и качества адсорбирующих мест поверхности катализатора в ходе процесса могут возникать под влиянием различных факторов. Эти эффекты могут быть обусловлены, главным образом, воздействием адсорбирующей или реакционной системы на поверхностный слой или его изменениями вследствие неравновесности в заданных условиях.

Воздействие реакционной системы на катализатор рассматривается в ряде работ Борескова [466, 521, 522]. Такое воздействие

выражается в изменении гиббсовой энергии поверхностного слоя, в том числе и количества реакционноспособных участков поверхности. При этом возможно, что каждому составу реакционной смеси отвечает определенное состояние поверхностного слоя катализатора. Изменения поверхностного слоя могут возникать и под влиянием образующихся продуктов реакции. Проникновение компонентов реакции в приповерхностный слой также может изменять свойства поверхности катализатора так, что кинетические константы становятся функциями концентраций промежуточных веществ и степени покрытия поверхности. Медленное протекание подобных процессов требует их учета при трактовке кинетических данных и вызывает отклонения от закономерностей идеальной адсорбции, имитирующие влияние других эффектов.

Представления о воздействии реакционной системы на катализатор, приводящем к эффектам саморегулирования, развиваются Розовским [48] (см. также [523]). Рассматриваются реакции самого катализатора, одновременно идущие с каталитическим процессом, комбинация которых приводит, в частности, к возникновению разных количеств активных мест поверхности вблизи и вдали от равновесия. Эти эффекты должны изменять характер кинетических зависимостей и описывающих их уравнений. Различия в стационарном составе катализатора при разных концентрациях реакционной смеси наблюдалось, например, в работе [524].

Волькенштейн [37, 38], анализируя особенности адсорбции, обусловленные дефектами на поверхности полупроводников, также обсуждает возникновение новых центров в ходе процесса. Такая возможность предполагается за счет изменений концентрации заряженных дефектов («тепловых беспорядков»), на которых происходит адсорбция. Принимается, что число таких адсорбционных центров до начала процесса зависит от положения уровня Ферми и изменяется при всяком сдвиге последнего.

Парравано [299] указывает, что если адсорбционными центрами поверхности полупроводников являются электронные дефекты, то число их может изменяться в зависимости от парциального давления адсорбирующегося кислорода. Если процесс сопровождается, например, установлением адсорбционно-химического равновесия поверхностного кислорода окислов с водородом и водяным паром в газовой фазе [равновесие (V.87)], то количество поверхностных центров (O)Z будет зависеть от состава газовой фазы.

Некоторые авторы (например, [59]) приписывают роль реакционноспособных и адсорбирующих мест поверхности образующимся на ней промежуточным комплексам с реагирующими веществами. Отсюда следует переменное количество таких центров и зависимость адсорбционных и кинетических констант от заполнения поверхности. Эти представления вряд ли могут иметь серьезные физико-химические основания, по крайней мере в общем случае.

Ряд авторов, например [526—529], отмечают возможность разрыва поверхностных связей в твердом теле при адсорбции с миграцией поверхностных центров и изменением их количества. Затрата энергии на разрыв поверхностных связей приводит тогда к зависимости адсорбционных констант от заполнения поверхности и изменяется число адсорбирующих мест вследствие «реорганизации поверхности» в ходе процесса [526].

Таким образом, в ряде случаев, по-видимому, возможны изменения количества адсорбирующих мест каталитических поверхностей в ходе процессов, делающие их нестационарными, по крайней мере, на некоторых этапах. Боресков [522] считает, что воздействие реакционной системы на катализатор должно рассматриваться как правило, а не исключение и должно всегда учитываться. Эта проблема связана с временем релаксации, необходимым для установления стационарных режимов (см. дальше). Учет подобных воздействий также может приводить к имитации других факторов, определяющих отклонения от закономерностей идеального поверхностного слоя [466].

Поскольку учет одновременного влияния всех факторов реального адсорбированного слоя весьма труден, а результаты их действия, по-видимому, сходны, при количественной трактовке закономерностей процессов обычно исходят из преимущественного влияния какого-нибудь одного из этих факторов.

3. КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Уравнения, характеризующие равновесие и кинетику процессов в реальных адсорбированных слоях даны подробно в [17]. Это позволяет здесь коснуться только основных выражений, необходимых для понимания общих закономерностей, с учетом некоторых новых подходов.

а. Адсорбционное равновесие

Совокупность экспериментальных данных свидетельствует о том, что равновесие химической адсорбции при изучении его в достаточно широких интервалах изменений равновесных давлений поверхностного слоя описывается наиболее часто уравнениями

$$\theta = C p^{1/n} \quad (\text{VIII.12})$$

(степенная изотерма Фрейндлиха, где C и n — постоянные, $n > 1$) и

$$\theta = C_1 \lg p + C_2 \quad (\text{VIII.13})$$

(логарифмическая изотерма Фрумкина—Темкина, где C_1 и C_2 — постоянные).

Эти уравнения выполняются в очень большом диапазоне изменений p , достигающем до 6—10 порядков (по адсорбционным и элект-

трохимическим данным [17]), при степенях покрытий, не очень близких к нулю и к единице. Им отвечает зависимость дифференциальных теплот адсорбции q_θ от заполнения поверхности соответственно

$$q_\theta = q_{\min} - C' \lg \theta \quad (\text{VIII.14})$$

$$q_\theta = q_{\max} - C''\theta \quad (\text{VIII.15})$$

где C' и C'' — постоянные; q_{\min} и q_{\max} — минимальные и максимальные значения q_θ .

При очень малых заполнениях поверхности адсорбционное равновесие описывается уравнениями области Генри [типа уравнений (VIII.8)], а при очень больших θ — уравнениями области насыщений, аналогичных (VIII.9).

Шимулис [502] указывает на возможную существенную роль физической делокализованной адсорбции в гетерогенных каталитических реакциях (в частности, в превращениях углеводов на палладии) с выполнением уравнения изотермы Хилла—де Бура [503]:

$$p = K_H \frac{\theta}{1-\theta} e^{\left(\frac{1}{1-\theta} - K'_H\right)\theta} \quad (\text{VIII.16})$$

(K_H и K'_H — постоянные). Это уравнение может описывать адсорбцию при индуцированной дискретной неоднородности поверхности.

Количественная трактовка закономерностей адсорбционного равновесия на неоднородных поверхностях исходит из справедливости закона адсорбции Лэнгмюра на участках каждого сорта, т. е. где значения ΔG_a изменяются не более, чем на бесконечно малую величину. Тогда, как указывал Лэнгмюр [105], для получения уравнения изотермы адсорбции необходимо суммировать вероятности покрытия всех мест

$$\theta = \sum_i \frac{a_i p}{1 + a_i p} \quad (\text{VIII.17})$$

а при непрерывном изменении характеристики неоднородности — с заменой суммы интегралом, с учетом функции распределения $\psi(\Delta G_a^\circ)$ стандартных изменений энергии Гиббса ΔG_a° :

$$\theta = \int_{(\Delta G_a^\circ)_{\min}}^{(\Delta G_a^\circ)_{\max}} \frac{\Psi(\Delta G_a^\circ) a_i p d(\Delta G_a^\circ)}{1 + a_i p} \quad (\text{VIII.18})$$

Величины коэффициентов адсорбции a_i на каждом i -том месте поверхности являются функциями стандартного изменения энергии Гиббса $(\Delta G_a^\circ)_i$ образования поверхностного соединения на этом месте. Долю таких мест каждого сорта и показывает функ-

ция $\psi (\Delta G_a^\circ)_i$. Так как коэффициент адсорбции представляет собой константу адсорбционного равновесия (VII.50), то

$$a_i = e^{-(\Delta G_a^\circ)_i/RT} \quad (\text{VIII.19})$$

и

$$-\ln a_i = \frac{(\Delta G_a^\circ)_i}{RT} = \lambda_i \quad (\text{VIII.19a})$$

Так как величину $1/a = b^*$ называют упругостью десорбции [530], то выражение λ_i может именоваться показателем десорбируемости [531]. Оно характеризует легкость десорбции с данного места поверхности, выражаемую стандартным изменением энергии Гиббса (в единицах RT) [346].

При достаточно большом непрерывном интервале изменений λ (значительно превышающем RT) из выражения (VIII.18), которое для удобства может быть переписано в виде

$$\theta = \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} \frac{\psi(\lambda) e^{-\lambda}}{1 + e^{-\lambda} p} d\lambda \quad (\text{VIII.20})$$

(λ_1 и λ_0 — значения λ соответственно на местах с минимальной и максимальной адсорбционной способностью), получаются разные уравнения изотермы адсорбции в зависимости от вида функции распределения $\psi(\lambda)$. Произведение $\psi(\lambda) d\lambda$ характеризует относительную долю мест поверхности, на которых величина λ изменяется от λ_i до $\lambda_i + d\lambda$, так что

$$\int_{\lambda_0}^{\lambda_1} \psi(\lambda) d\lambda = L \quad (\text{VIII.21})$$

где L — число мест поверхности.

При этом весь адсорбированный слой характеризуется одним значением равновесного давления (летучести) p в силу одинаковых значений химических потенциалов на всех участках. Вне интервала λ_0 — λ_1 функция $\psi(\lambda)$ принимает значения, равные нулю.

Наиболее простым случаем является равномерное распределение, когда относительная доля мест поверхности каждого сорта одинакова. Тогда подстановкой в (VIII.20) выражения функции распределения

$$\psi(\lambda) = \frac{RT}{\lambda_1 - \lambda_0} \quad (\text{VIII.22})$$

получается уравнение квазилогарифмической изотермы адсорбции [462]:

$$\theta = \frac{RT}{\lambda_1 - \lambda_0} \ln \frac{1 + a_0 p}{1 + a_1 p} \quad (\text{VIII.23})$$

Если изменения $(\Delta G_a^\circ)_i$ обусловлены только величинами теплот адсорбции (т. е. энтропийный член на разных участках поверхности сохраняет постоянство), то

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \frac{1 + a_0 p}{1 + a_1 p} \quad (\text{VIII.24})$$

где степень неоднородности f характеризует интервал q_i т. е.

$$f = \frac{RT}{q_0 - q_1} \quad (\text{VIII.25})$$

Аналогичным образом, при адсорбции с диссоциацией на ζ частиц [17]

$$\theta = \frac{1}{f} \ln \left[\frac{1 + (a_0 p)^{1/\zeta}}{1 + (a_1 p)^{1/\zeta}} \right]^\zeta \quad (\text{VIII.26})$$

Квазилогарифмическая изотерма наблюдалась при адсорбции азота на железе в большом интервале равновесных давлений, превышающем 5 порядков [17, 179]. Ей соответствует линейное изменение характеристических теплот адсорбции q_i :

$$q_i = q_0 - RT\lambda \quad (\text{VIII.27})$$

и аналогичная зависимость дифференциальных теплот адсорбции q_θ [см. равенство (VIII.15)]. Величины q_i и q_θ относятся соответственно к данному месту поверхности и данному ее заполнению.

Из общего уравнения (VIII.20) видно, что в области малых заполнений поверхности, когда $a_i p \ll 1$, оно приводит к выражениям для области Генри, совпадающим по форме с соответствующими уравнениями для идеальной адсорбции. Аналогично, в области насыщений, когда $a_i p \gg 1$, получаются выражения такие же, как и для идеального адсорбированного слоя. Такие же переходы к выражениям для идеального адсорбированного слоя могут быть получены и непосредственно из уравнений квазилогарифмической изотермы путем разложения в ряд и пренебрежением соответствующими слагаемыми.

Таким образом, отличие закономерностей адсорбции в идеальном и реальном поверхностных слоях должно проявляться в некоторой средней области равновесных давлений, которую называют областью средних заполнений. Она характеризуется тем, что участки с высокой адсорбционной способностью [величины $(\Delta G_a^\circ)_i$ и q_i велики] оказываются практически полностью занятыми, а места с малой адсорбционной способностью [малые значения $(\Delta G_a^\circ)_i$ и q_i] — практически пусты. При средних заполнениях величины p находятся в интервале $e^{\lambda_0} \ll p \ll e^{\lambda_1}$, что соответствует условию

$$\begin{aligned} a_1 p &\ll 1 \\ a_0 p &\gg 1 \end{aligned} \quad (\text{VIII.28})$$

В этой области квазилогарифмическая изотерма (VIII.24) и (VIII.26) переходит в логарифмическую:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln a_0 p \quad (\text{VIII.29})$$

которая оказывается справедливой в очень большом интервале p именно в силу неоднородности поверхности [17].

Если функция соответствует экспоненциальному распределению [530]

$$\psi(\lambda) = \frac{1}{n} \frac{e^{\lambda/n}}{e^{\lambda_1/n} - e^{\lambda_0/n}} \quad (\text{VIII.30})$$

то области средних заполнений отвечает степенная изотерма адсорбции (VIII.12), где

$$C = \frac{1}{n(e^{\lambda_1/n} - e^{\lambda_0/n})} \quad (\text{VIII.31})$$

причем изменения дифференциальных теплот адсорбции с заполнением соответствуют в этой области равенству (VIII.14). Величины n обратно пропорциональны абсолютной температуре и если они достаточно велики, так что $1/n \rightarrow 0$, то степенная изотерма переходит в логарифмическую, которую, следовательно, можно рассматривать как частный случай степенной [530]. Действительно, как показано в [17], адсорбция азота на вольфраме и железе по данным [532] и [533] в интервале изменений равновесных давлений на 2—6 порядков описывается в равной степени уравнениями обеих изотерм.

Анализ различных изотерм адсорбции и законов распределения неоднородности дан в [17, 190, 492, 530, 534—536].

Выражения степени покрытия поверхности при ее дискретной неоднородности для химической адсорбции исходят из равенства (VIII.16). Получаемые зависимости должны описывать наблюдаемый ступенчатый характер кривых адсорбции. Этот вопрос обсуждается в работе [504] с расчетами параметров некоторых возможных уравнений. При этом рассматриваются возможности появления ступенчатых кривых за счет насыщения некоторых групп центров поверхности с диссоциативным и недиссоциативным характером адсорбции на разных центрах. Общего вывода уравнений таких изотерм не дается.

При высоких давлениях уравнения изотерм адсорбции могут быть получены аналогичным образом из равенств (VIII.18) и (VIII.19) с учетом выражения (VIII.10). При этом принимается [155], что сжимаемость адсорбированного слоя не изменяется на разных участках, а потому высокие давления влияют лишь на величины адсорбционных констант. Рассмотрение взаимодействия адсорбированных частиц также позволяет получить разные уравнения изотерм адсорбции [17], в частности, логарифмическую изотерму и линейное изменение теплот адсорбции с заполнением [462, 509], а также другие зависимости [506].

При адсорбции смесей на неоднородных поверхностях также возникают некоторые специфические особенности. Они связаны с тем, что стандартные изменения гиббсовой энергии образования поверхностных соединений разных веществ при переходе от одного участка данной поверхности к другому могут изменяться симбатно, антибатно или независимо друг от друга.

Простым случаем является одинаковый характер неоднородности поверхности относительно адсорбции разных компонентов, но с различными значениями постоянной в функции распределения (т. е. при разных интервалах неоднородности). Так, распределение по каждому из компонентов может быть равномерным, но при этом

$$f_A \neq f_B \neq \dots \quad (\text{VIII.32})$$

Такой случай был рассмотрен автором [156, 537] на примере адсорбции железом смесей азота с водородом или с кислородом. Если поверхность оказывается почти полностью покрытой адсорбирующейся смесью, то степени покрытия выразятся:

$$\theta_A = \frac{1}{f_A - f_B} \ln \left[\left(1 + \frac{a_A^0 p_A}{a_B^0 p_B} \right) / \left(1 + \frac{a_A^0}{a_B^0} e^{-(f_A - f_B)} \frac{p_A}{p_B} \right) \right] \quad (\text{VIII.33})$$

$$\theta_B = \frac{1}{f_A - f_B} \ln \left[e^{f_A - f_B} \left(1 + \frac{a_A^0}{a_B^0} e^{-(f_A - f_B)} \frac{p_A}{p_B} \right) / \left(1 + \frac{a_A^0 p_A}{a_B^0 p_B} \right) \right] \quad (\text{VIII.34})$$

где a_A^0 и a_B^0 — значения a_A и a_B на местах с наибольшей адсорбционной способностью.

Выражения (VIII.33) и (VIII.34) при $f_A < f_B$ остаются существенно положительными, так как тогда отношения под знаком логарифма меньше единицы. Аналогичные выражения могут быть получены и для других распределений.

При взаимосвязи адсорбируемостей разных веществ наиболее простым является случай, рассматривавшийся Рогинским и Тодесом [538], затем подробно Баландиным [539], а также в работах [17, 190, 540]. Рассматривается адсорбция, когда величины стандартного изменения гиббсовой энергии образования поверхностных соединений веществ A_I , $A_{I'}$, $A_{I''}$ на каждом месте отличаются между собой, но изменения этих величин при переходе от одного места к другому оказываются одинаковыми:

$$(\Delta G_i^0)_i = \text{const} + (\Delta G_{I'}^0)_i = \text{const} + (\Delta G_{I''}^0)_i + \dots \quad (\text{VIII.35})$$

Это означает, что разность показателей десорбируемости каждой пары веществ одинакова на всех местах поверхности:

$$(\lambda_I - \lambda_{I'})_i = \text{const} \quad (\text{VIII.36})$$

как и константа равновесия адсорбционного вытеснения

$$ZA_I + A_{I'} = ZA_{I'} + Z \quad (\text{VIII.37})$$

выражаемая отношением

$$\left(\frac{a_{j'}}{a_j}\right)_i = b_i = \text{const} \quad (\text{VIII.38})$$

Следовательно, при постоянном энтропийном слагаемом величины теплот адсорбции каждого из поверхностных соединений при переходе от одного места к другому изменяются на одну и ту же величину. Это оказывается возможным, если функции распределения неоднородности для каждого из веществ на данной поверхности оказываются одинаковыми:

$$\psi_{A_j} = \psi_{A_{j'}} = \psi_{A_{j''}} = \dots \quad (\text{VIII.39})$$

например, для равномерного распределения

$$f_{A_j} = f_{A_{j'}} = \dots \quad (\text{VIII.40})$$

Поверхности, обладающие таким свойством, Баландин назвал квазиоднородными [539], поскольку величины относительных адсорбционных коэффициентов b_i [см. равенство (VIII.38)] постоянны на всех участках, как и на однородной поверхности.

Из равенства (VIII.38) следует, что

$$\frac{(a_j)_i}{a_j^0} = \frac{(a_{j'})_i}{a_{j'}^0} = \dots = \text{const} \quad (\text{VIII.41})$$

т. е. коэффициент адсорбции каждого из веществ может рассматриваться состоящим из множителя a_j^0 , зависящего только от природы вещества, постоянного на всех местах поверхности, и множителя, зависящего только от нее, изменяющегося одинаковым образом для любого из веществ при переходе от одного участка к другому [539].

Баландин вывел уравнение изотермы адсорбции на квазиоднородной поверхности с равномерным распределением. Степень покрытия j' -тым веществом выразится

$$\theta_{A_{j'}} = \frac{C p_{A_{j'}}}{\sum_j b_j p_{A_j}} \ln \frac{1 + (a_0)_{j'} \sum_j b_j p_{A_j}}{1 + (a_1)_{j'} \sum_j b_j p_{A_j}} \quad (\text{VIII.42})$$

Темкин [540], рассмотрев закономерности адсорбции смесей на таких квазиоднородных поверхностях, показал, что если адсорбционное равновесие одного вещества описывается уравнением $\theta = F(p_{A_j})$, то для адсорбции смеси двух веществ A_j и $A_{j'}$ будут справедливы трансформированные уравнения:

$$\begin{aligned} \theta_{A_j} &= p_{A_j} F(p_{A_j} + b_{j'} p_{A_{j'}}) / (p_{A_j} + b_{j'} p_{A_{j'}}) \\ \theta_{A_{j'}} &= b_{j'} p_{A_{j'}} F(p_{A_j} + b_{j'} p_{A_{j'}}) / (p_{A_j} + b_{j'} p_{A_{j'}}) \end{aligned} \quad (\text{VIII.43})$$

Таким путем из уравнения квазилогарифмической изотермы может быть получено уравнение, совпадающее по форме с уравнением

(VIII.42), как и в области средних заполнений — логарифмическая изотерма адсорбции смеси:

$$\theta_{A_j} = \frac{p_{A_j}}{f(p_{A_j} + b_{j'} p_{A_{j'}})} \ln(a_0)_i (p_{A_j} + b_{j'} p_{A_{j'}}) \quad (\text{VIII.44})$$

Аналогично, для степенной изотермы

$$\theta_{A_j} = C p_{A_j} (p_{A_j} + b_{j'} p_{A_{j'}})^{\frac{1}{n}-1} \quad (\text{VIII.45})$$

При антибатности стандартных изменений энергии Гиббса на разных участках поверхности в принципе возможен предельный случай, когда на одних местах максимальны теплоты адсорбции вещества А, но минимальны теплоты адсорбции вещества В, с обратным соотношением на других местах. В отсутствие участков со средней адсорбционной способностью это эквивалентно наличию двух сортов центров, предполагавшихся рядом авторов. Подобная ситуация возможна для участков разной химической природы, например, характеризующихся соответственно, кислотно-основной функцией и окислительно-восстановительными свойствами на полифункциональных катализаторах.

Другим случаем может быть образование поверхностных соединений каждого из компонентов на любом участке, но с резким отличием оптимумов реакционной способности поверхностных соединений. Последнее эквивалентно предположению теории гидрогенизации Баландина, постулирующей два типа активных мест, адсорбирующих оба компонента, но активирующих один из них [302]. Экспериментальных доказательств наличия таких распределений неоднородности, по-видимому, не имеется.

Рассмотрение адсорбции смесей с точки зрения отталкивательного взаимодействия адсорбированных частиц позволило получить выражение степени покрытия поверхности частицами А и В [462] в области, соответствующей области средних заполнений:

$$\begin{aligned} \theta_A &= \frac{U_{AA}}{\Delta} \ln(a_A p_A)^{1/\zeta_A} - \frac{U_{AB}}{\Delta} \ln(a_B p_B)^{1/\zeta_B} \\ \theta_B &= \frac{U_{AA}}{\Delta} \ln(a_B p_B)^{1/\zeta_B} - \frac{U_{AB}}{\Delta} \ln(a_A p_A)^{1/\zeta_A} \\ \Delta &= U_{AA} U_{BB} - U_{AB}^2 \end{aligned} \quad (\text{VIII.46})$$

Здесь ζ_A и ζ_B — число частиц, образующихся при адсорбции из А и В соответственно; U_{AA} , U_{BB} и U_{AB} — величины, характеризующие взаимодействие адсорбированных частиц А и А, В и В, А и В, причём

$$U = 2\pi L \int_0^\infty (1 - e^{-\epsilon(\rho)/kT}) d\rho \quad (\text{VIII.47})$$

где L — число частиц на единице поверхности; $\epsilon(\rho)$ — энергия взаимодействия как функция расстояния ρ .

Для адсорбции одного вещества получается уравнение, близкое к логарифмической изотерме:

$$\theta \approx \frac{1}{U_{AA}} \ln a_A p_A \quad (\text{VIII.48})$$

с другим смыслом постоянных.

Таким образом, оба эффекта — биографической и индуцированной неоднородности позволяют истолковать закономерности адсорбционного равновесия в реальном поверхностном слое. Формальность изложенного здесь подхода к адсорбции смесей с точки зрения индуцированной неоднородности обусловлена в значительной мере тем, что природа таких дальнотействующих отталкивательных сил не совсем ясна.

б. Кинетика адсорбционных процессов

Скорость адсорбции r_a в реальных поверхностных слоях часто описывается вначале полученным эмпирически уравнением Рогинского—Зельдовича:

$$r_a = k_a p e^{-l\theta} \quad (\text{VIII.49})$$

которое может быть также выражено в виде зависимости степени покрытия от времени τ :

$$\theta = k' \ln (\tau + \tau_0) \quad (\text{VIII.50})$$

(k_a , l , k' и τ_0 — постоянные). Другой наблюдаемой формой зависимости степени покрытия от времени τ является уравнение Бенхэма—Барта:

$$\theta = k' \tau^{1/n'} \quad (\text{VIII.51})$$

которому эквивалентно суммарное уравнение Квана:

$$r_a - r_d = k_d \theta^{-n'} - k_d \theta^{n''} \quad (\text{VIII.52})$$

(r_d — скорость десорбции; k_d , n' , n'' — постоянные).

Ранее было также обнаружено соответствие скорости десорбции уравнению

$$r_d = k_d e^{k''\theta} \quad (\text{VIII.53})$$

(k'' — постоянная), впервые полученному Лэнгмюром. При этом имеют место изменения энергии активации адсорбции и десорбции с заполнением поверхности, антибатные или симбатные зависимости теплот адсорбции.

Для трактовки кинетики адсорбционных процессов в реальном поверхностном слое учитывается, что скорости этих процессов изменяются при переходе от одного места неоднородной поверхности к другому, либо при адсорбции последующих порций вещества при индуцированной неоднородности, либо за счет других воздействий адсорбционной системы на поверхность. При учете этих эффектов на неоднородной поверхности используется соотношение линейности [равенства (VII.66)—(VII.71)]. Оно предусма-

тривает, что при переходе от одних участков к другим гиббсова энергия активации в элементарной стадии $(\Delta G_s^\ddagger)_i$ должна изменяться пропорционально стандартным изменениям гиббсовой энергии образования или разложения соответствующих промежуточных соединений. Очевидно, в адсорбционных стадиях при переходе от участков с более прочными энергиями связи поверхностных соединений к участкам с менее прочными энергиями связей стандартная гиббсова энергия образования этих соединений уменьшается, а гиббсова энергия активации возрастает.

Для десорбционных стадий при таких переходах уменьшаются обе величины $(\Delta G_s^\circ)_i$ и $(\Delta G_s^\ddagger)_i$. Поэтому в рассмотренных случаях соотношение линейности должно выражать соответственно антибатные и симбатные изменения данных величин,

$$\delta(\Delta G_a^\ddagger)_{i, i'} = -\alpha \delta(\Delta G_a^\circ)_{i, i'} \quad (\text{VIII.54})$$

и

$$\delta(\Delta G_d^\ddagger)_{i, i'} = \beta \delta(\Delta G_a^\circ)_{i, i'} \quad (\text{VIII.55})$$

причем в общем случае $0 \leq \alpha \leq 1$ и

$$\alpha + \beta = 1 \quad (\text{VIII.56})$$

В соответствии с этим при постоянстве энтропийного слагаемого на разных участках поверхности энергии активации адсорбции и десорбции связаны с теплотой адсорбции соотношением

$$(E_a)_i = -\alpha q_i + C^* \quad (\text{VIII.57})$$

$$(E_d)_i = \beta q_i + C^* \quad (\text{VIII.58})$$

как и константы скорости и равновесия:

$$(k_a)_i = g a_i^\alpha \quad (\text{VIII.59})$$

$$(k_d)_i = g a_i^{-\beta} \quad (\text{VIII.60})$$

(C^* и g — постоянные). Аналогичным образом, если при адсорбции образуется ξ частиц, связываемых i, i', \dots -тыми участками [17], то кинетические и равновесные характеристики адсорбции связаны равенствами:

$$(E_a)_{i, i', \dots} = C^* - \frac{\alpha}{\xi} (q_i + q_{i'} + \dots) \quad (\text{VIII.61})$$

$$(E_d)_{i, i', \dots} = C^* + \frac{\beta}{\xi} (q_i + q_{i'} + \dots)$$

$$(k_a)_{i, i', \dots} = g (a_i a_{i'} \dots)^{\alpha/\xi} \quad (\text{VIII.62})$$

$$(k_d)_{i, i', \dots} = g (a_i a_{i'} \dots)^{-\beta/\xi}$$

Соотношения линейности позволяют перейти к конкретным выражениям скорости адсорбции и десорбции, соответствующим уравнениям адсорбционного равновесия на неоднородных поверхностях с учетом разных функций распределения по энергиям активации адсорбции и десорбции, характеризуемых величинами

$\chi = -\ln k$, аналогичным показателю десорбируемости. Связь между ними может быть выражена соотношениями типа

$$\Delta\chi_a = -\alpha \Delta\lambda \quad (\text{VIII.63})$$

$$\Delta\chi_d = \beta \Delta\lambda \quad (\text{VIII.64})$$

Тогда используются выражения (VIII.2) скорости адсорбции и десорбции в идеальном поверхностном слое, справедливые для данной группы мест, где χ изменяется не более, чем от χ до $\chi_i + d\chi$. Интегрирование этих выражений для области средних заполнений поверхности в случае равномерного распределения дает выражения, совпадающие по форме с уравнениями (VIII.49) и (VIII.53), содержащие в экспонентах постоянные соотношения линейности, соответственно, α и β . Учет экспоненциального распределения приводит к уравнениям Бенхэма—Барта и Квана. Аналогичные выражения могут вытекать и из представлений об индуцированной неоднородности [190] или о воздействии адсорбирующихся веществ.

Уравнения кинетики адсорбции и десорбции, соответствующие равенствам (VIII.49)—(VIII.53) для той же области средних заполнений равномерно неоднородной и экспоненциально неоднородной поверхности, могут быть выражены единым образом [17]:

$$r_a = k'_a p p^{-\alpha' \zeta} \quad (\text{VIII.65})$$

$$r_d = k'_d p p^{\beta' \zeta} \quad (\text{VIII.66})$$

где p — летучесть поверхностного слоя, соответствующая данному покрытию поверхности; ζ — число частиц, образующихся при адсорбции;

$$k'_a = k_a a_0^{-\alpha' \zeta} \quad (\text{VIII.67})$$

$$k'_d = k_d a_0^{\beta' \zeta} \quad (\text{VIII.68})$$

где a_0 — коэффициент адсорбции данного вещества на наиболее прочно связывающих его местах поверхности; в показатели степени входят коэффициенты соотношения линейности и показатель изотермы Фрейндлиха:

$$\alpha' = \alpha - 1/n \quad (\text{VIII.69})$$

$$\beta' = \beta + 1/n$$

Эти уравнения могут быть получены подстановкой в выводимые теоретически равенства типа (VIII.49)—(VIII.53) выражений соответствующих изотерм адсорбции, отвечающих данным распределениям.

При $1/n = 0$ имеем $\alpha' = \alpha$ и $\beta' = \beta$, что соответствует равномерному распределению, а выражения (VIII.69) в полном их виде — экспоненциальному распределению.

Для предельных случаев области Генри и при покрытиях одним веществом в области насыщений уравнения кинетики адсорбционных процессов по форме совпадают с уравнениями для идеального адсорбированного слоя.

Для адсорбции А из смеси А + В, если распределение неоднородности для каждого из компонентов А и В неодинаково, а в сумме

они занимают почти всю поверхность, автором получены следующие выражения [17, 156, 537]:

$$r_a = k'_a P_A P_A^{-\alpha^*} P_B^{-\beta^*} \quad (\text{VIII.70})$$

$$r_d = k'_d P_A^{\beta^*} P_B^{-\beta^*} \quad (\text{VIII.71})$$

где

$$\alpha^* = \frac{\alpha' f_A^* - f_B^*}{f_A^* - f_B^*} \quad (\text{VIII.72})$$

$$\beta^* = \frac{\beta' f_A^*}{f_A^* - f_B^*}$$

Здесь α' и β' выражаются равенствами (VII.69), а величины f_A^* и f_B^* характеризуют равномерное или экспоненциальное распределение неоднородности поверхности. Одним из возможных случаев является $f_B^* = 0$, т. е. сильная адсорбция В, практически одинаковая на всех участках. Величины констант k'_a и k'_d содержат коэффициенты адсорбции обоих веществ.

При одинаковом распределении неоднородности для разных адсорбирующихся веществ («квазиоднородная поверхность») автором [17] были даны выражения скорости адсорбции компонента j из смеси и скорости его десорбции:

$$r_a = k_a \frac{P_j}{\left[\sum_j (a_0)_j P_j \right]^{\alpha' \zeta_j}} \quad (\text{VIII.73})$$

$$r_d = k_d \frac{P_j^{\zeta_j}}{\left[\sum_j (a_0)_j P_j \right]^{\alpha' \zeta_j}} \quad (\text{VIII.74})$$

Для адсорбции одного вещества эти выражения соответствуют равенствам (VIII.65)—(VIII.68). Для области насыщений получаются те же уравнения при формальном значении $\alpha' = 1$, т. е. по форме совпадающие с выражениями для идеального адсорбированного слоя.

Влияние высоких давлений, если считать, что их воздействие на сжимаемость адсорбированного слоя и активированных комплексов не зависит от адсорбции на тех или других участках поверхности, проявляется в изменениях констант скорости адсорбции и десорбции, но не формы самих уравнений [17]. Константы скорости содержат те же множители, зависящие от сжимаемости, что и в идеальном адсорбированном слое, а в выражениях скорости адсорбции и десорбции (вследствие зависимости коэффициентов адсорбции от сжимаемости) появляется множитель $e^{-(V_i - \alpha V_a) P / RT}$ [155].

Различные варианты кинетики адсорбционных процессов рассмотрены в монографиях [17, 190, 534].

Выражения кинетики адсорбционных процессов, близкие по форме к здесь описанным, могут быть получены и на основе предположений о превалирующих других эффектах реального поверхностного слоя. Так, из представлений о двухмерном электронном газе в поверхностном слое [508—511] и возникающем эффективным заряде активированного комплекса следует вывод о линейной зависимости энергии активации адсорбции от заполнения поверхности. Аналогичная зависимость предполагается за счет влияния реагирующего вещества на свойства катализатора [521].

Предположение о преимущественном эффекте дальнедействующих сил отталкивательного взаимодействия позволяет ввести экспоненциальный множитель в выражение, аналогичное уравнению (III.85), зависящий от энергии взаимного влияния между адсорбированными частицами $U_{jj'}$, а также между ними и активированными комплексами U_{ij} [462]:

$$r = k_e \sum_{j'} \zeta_{j'} \sum_j U_{jj'} \theta_j - \sum_j U_{ij} \theta_j \theta_1^{\gamma_1} \theta_2^{\gamma_2} \dots P_{B_1}^{\gamma_1} P_{B_2}^{\gamma_2} \dots \quad (\text{VIII.75})$$

В этом выражении суммирование по j' охватывает все частицы, вступающие в реакцию из адсорбированного состояния, а суммирование по j — все частицы на поверхности, в том числе и не участвующие непосредственно в реакции; $\zeta_{j'}$ — как и прежде, число частиц данного сорта, образующихся при адсорбции исходных веществ $A_{j'}$; множитель $\theta_0^{\Delta v}$ опускается или учитывается.

Это общее уравнение по характеру вывода применимо для не очень больших заполнений поверхности, а при очень малых покрытиях в его использовании нет необходимости, так как тогда силы взаимодействия вследствие больших расстояний между поверхностными частицами равны нулю. Поэтому уравнение (VIII.75) применяется для области, которая также может именоваться областью средних заполнений. Оно предполагает равновесное распределение частиц на поверхности (достигаемое за счет миграции или установления равновесия с газовой фазой).

Из уравнения (VIII.75) легко получают выражения скорости адсорбции A_1 из смеси с A_2 [17]:

$$r_a = k_a P_1 e^{-U_{t1} \theta_1 - U_{t2} \theta_2} \quad (\text{VIII.76})$$

и десорбции

$$r_d = k_d e^{(U_{11} + U_{12} - U_{t1}) \theta_1 + (U_{22} + U_{12} - U_{t2}) \theta_2} \quad (\text{VIII.76a})$$

Так как в области средних заполнений изменения θ по сравнению с экспонентом невелики, эти уравнения при адсорбции и десорбции одного вещества ($\theta_2 = 0$) совпадают с равенствами (VIII.49) и (VIII.53).

Как видно, закономерности кинетики и равновесия адсорбционных процессов в реальном поверхностном слое находятся в полном согласии, как и закономерности в идеальном адсорбированном слое, позволяя охватить их единой трактовкой.

4. КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

а. Отклонения от закона действующих поверхностей

Основой подхода к кинетике каталитических реакций в реальном адсорбированном слое в общем случае является неприменимость к суммарным закономерностям представлений идеальной адсорбции и закона действующих поверхностей, что уже вытекает из рассмотрения адсорбционных процессов. Это видно и из рассмотрения простейшей реакции изомеризации $A = B$ на неоднородной поверхности [17]. Если бы закон действующих поверхностей [см. уравнение (III.85)] здесь выполнялся, то (при медленной стадии — поверхностном превращении) должно было быть:

$$r = k\theta_A \quad (\text{VIII.77})$$

где θ_A — доля поверхности, покрытой веществом А.

На неоднородной поверхности аналогичное уравнение должно реализоваться на отдельных местах поверхности:

$$r_i = k_i (\theta_A)_i \quad (\text{VIII.78})$$

где $(\theta_A)_i$ — вероятность покрытия веществом А данного сорта мест, общее число которых равно L .

Константы k_i на разных местах различны в силу их неравноценности. Суммирование вероятностей заполнения отдельных мест даст величину θ_A :

$$\frac{1}{L} \sum_i L_i (\theta_A)_i = \theta_A \quad (\text{VIII.79})$$

где L_i — число i -тых мест.

но

$$\sum k_i (\theta_A)_i \neq k\theta_A \quad (\text{VIII.80})$$

т. е. закон действующих поверхностей в общем случае выполняться не будет даже для такой простой реакции. Однако если реакция протекает в области Генри, то $(\theta_A)_i = (a_A)_i P_A$, а поскольку $P_A = P_A$ и одинаково для всех участков, то $r = \left(\sum_i k_i a_i \right) P_A$.

Следовательно, в таком случае уравнение 1-го порядка, вытекающее из закона действующих поверхностей, будет выполняться и на всей поверхности, а не только на отдельных ее участках. Для той же реакции в области насыщений имеем $r_i \approx k_i$, т. е. уравнение нулевого порядка в данном случае окажется справедливым и для всей поверхности, так как будет $r = \sum_i k_i$.

Отсюда видно, что хотя в общем случае закон действующих поверхностей для реакции на неоднородной (биографической или индуцированной) поверхности не выполняется, в области малых и больших заполнений поверхности катализатора кинетические уравнения по форме могут быть неотличимы от соответствующих идеальному адсорбированному слою. Аналогичным образом, как

отмечалось выше, закономерности адсорбции должны отличаться от закономерностей в идеальном поверхностном слое в области средних заполнений. Таким образом, своеобразие кинетических закономерностей должно проявляться именно при осуществлении реакции в области средних покрытий. В других же областях заполнений поверхности катализатора, несмотря на отличие ее характеристик от идеальных, кинетические закономерности реального адсорбированного слоя могут быть незаметны. Поэтому для интерпретации закономерностей кинетики в первую очередь следует установить (или предположить), в какой области покрытий поверхности катализатора реакция протекает.

Совокупность экспериментальных данных действительно указывает на то, что для многочисленных реакций кинетические закономерности не отвечают закону действующих поверхностей [17]. Отклонения от него выражаются в первую очередь в появлении устойчивых дробных показателей в степенных или дробно рациональных кинетических уравнениях, мало зависящих от температуры и не являющихся аппроксимациями более сложных зависимостей или следствием диссоциативной адсорбции компонентов. Сводка таких уравнений дана в [17], число их в последнее время также увеличилось (хотя некоторые и оказываются лишь аппроксимационными выражениями). При этом многие кинетические уравнения, и не содержащие дробных показателей, также оказываются не соответствующими закону действующих поверхностей.

б. Учет неоднородности поверхности

Рассмотрение кинетики каталитических реакций в реальных адсорбированных слоях наиболее детально разработано на основе концепции о неоднородности поверхности катализаторов, начиная с реакции синтеза аммиака [17, 155, 162, 170, 290, 537]. Общим подходом здесь является принятие справедливости закона действующих поверхностей для элементарных стадий на местах поверхности, различающихся по стандартной гиббсовой энергии образования поверхностного слоя не более, чем на бесконечно малую величину, и использование соотношения линейности при переходе ко всей поверхности.

Если реакция протекает через лимитирующую стадию, то подход оказывается аналогичным описанному для кинетики адсорбционных процессов с учетом возможного установления в быстрых стадиях адсорбционного или адсорбционно-химического равновесия поверхностного слоя с компонентами в объемной фазе. Такой подход сводится к интегрированию уравнения скорости медленной стадии r_s на данной группе мест по всей поверхности:

$$r = \frac{1}{L} \int_{\lambda_0}^{\lambda_1} (r_s)_i \psi(\lambda) d\lambda \quad (\text{VIII.81})$$

с учетом равенства (VIII.21) и соотношения линейности, в котором принимается одинаковое значение коэффициента α (и соответственно β) для разных стадий.

Автором [17] выведены кинетические уравнения одномаршрутной реакции, описываемой общим уравнением (II.67), на равномерно неоднородной или экспоненциально неоднородной поверхностях в приближении одинакового распределения неоднородности по всем компонентам («квазиоднородность поверхности») для разных случаев, некоторые из них здесь приведем.

Если реакция (II.67) протекает через медленное поверхностное превращение, то скорость ее выразится следующим образом (в отличие от рассмотрения в гл. II считаем ее не элементарной):

$$r = k \frac{P_{A_1}^{v_1} P_{A_2}^{v_2} \dots P_{B_1}^{v_1} P_{B_2}^{v_2} \dots}{\left\{ \sum_j [(a_j)_0 P_{A_j}]^{1/\zeta_j} \right\}^{\alpha'} \sum v_j \zeta_j} \gamma \quad (\text{VIII.82})$$

Для медленной стадии — адсорбция компонента A_1 с учетом адсорбционно-химических равновесий быстрых стадий:

$$r = k \frac{P_{A_1}}{\left\{ (a_1)_0^{1/\zeta_1} \cdot \frac{P_{A_1}^{v_1'/\zeta_1} P_{A_2}^{v_2'/\zeta_1} \dots P_{B_1}^{v_1'/\zeta_1} P_{B_2}^{v_2'/\zeta_1} \dots}{K^{v_1/\zeta_1} \cdot \frac{P_{A_2}^{v_2/\zeta_1} \dots P_{B_1}^{v_1/\zeta_1} P_{B_2}^{v_2/\zeta_1} \dots}{+ [(a_2)_0 P_{A_2}]^{1/\zeta_2} + \dots} \right\}^{\alpha'} \zeta_1} \gamma \quad (\text{VIII.83})$$

а для медленной стадии — десорбции продукта A'_1 :

$$r = k \frac{\left(P_{A_1}^{v_1} P_{A_2}^{v_2} \dots P_{B_1}^{v_1} P_{B_2}^{v_2} \dots / P_{A_2}^{v_2'} \dots P_{B_1}^{v_1'} P_{B_2}^{v_2'} \right)^{1/\zeta_1 v_1'} \gamma}{\left\{ (a'_1)_0 K_1^{1/\zeta_1 v_1'} \frac{P_{A_1}^{v_1/\zeta_1 v_1'} P_{A_2}^{v_2/\zeta_1 v_1'} \dots P_{B_1}^{v_1/\zeta_1 v_1'} P_{B_2}^{v_2/\zeta_1 v_1'}}{P_{A_2}^{v_2'/\zeta_1 v_1'} \dots P_{B_1}^{v_1'/\zeta_1 v_1'} P_{B_2}^{v_2'/\zeta_1 v_1'} \dots} + [(a_1)_0 P_{A_1}]^{1/\zeta_1 v_1} + \dots \right\}^{\alpha'} \zeta_1} \quad (\text{VIII.84})$$

где K и K_1 — константы равновесия быстрых стадий; γ — поправка на влияние обратной реакции.

Все эти уравнения применимы для протекания реакций в области средних заполнений, когда $0 < \alpha' \leq 1$, а также и для других областей, когда можно считать, что здесь формально в области Генри $\alpha' = 0$, а для области насыщений $\alpha' = 1$. Подчеркнем, что принятие таких предельных значений α' является чисто формальным (удобным для обобщения данных выражений на все области), потому что они не зависят от заполнений поверхности катализатора, их определяют лишь свойства поверхности и реакционной системы. Для многомаршрутных реакций уравнения

могут быть справедливыми при ограничениях, указанных в гл. V (отсутствие общих стадий по разным маршрутам либо отсутствие общих медленных стадий или же равновесность реакции по другим маршрутам, кроме рассматриваемого).

Вывод уравнений (VIII.83)—(VIII.84) был дан затем Темкиным [346] также в предположении о квазиоднородности поверхности специально с рассмотрением реакций, включающих адсорбционно-химические равновесия. Темкин рассматривает реакции с простейшей стехиометрией, с медленными стадиями, в которых образуется поверхностное соединение («адсорбционное направление») или разлагается с десорбцией («десорбционное направление»).

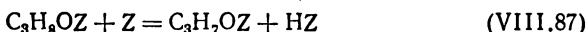
Примером, иллюстрирующим применение приведенных выражений, является реакция дегидрирования изоамиленов в изопрен на цинк-хромовом катализаторе при высоких температурах. В таких условиях медленной стадией является поверхностное превращение:



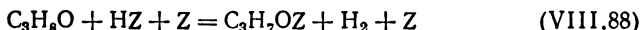
и скорость процесса описывается уравнением [541]:

$$r = k \frac{P_{\text{C}_5\text{H}_{10}}}{(k_1 P_{\text{C}_5\text{H}_{10}} + k_2 P_{\text{C}_5\text{H}_8})^{\alpha'}} \gamma \quad (\text{VIII.86})$$

Для дегидрирования изопропанола на никеле при 130—200 °C реакция протекает по двум маршрутам с медленными стадиями:



и



Скорость ее описывается уравнением [208]

$$r = k \frac{P_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}} (1 + k' P_{\text{H}_2}^{0,5}) \gamma}{(1 + k_1 P_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}} + k_2 P_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}} P_{\text{H}_2}^{0,5} + k_3 P_{\text{H}_2}^{1,5})^{2\alpha'}} \quad (\text{VIII.89})$$

В этих уравнениях $\alpha' = 0,5$.

Реакция изотопного обмена циклогексана с дейтерием на никеле и платине при 30 °C осуществляется через медленные стадии поверхностного взаимодействия обоих компонентов, скорость которого по каждому из маршрутов описывается на начальных этапах уравнением (V.116) для области насыщений [265]. Скорость гидрирования диметилэтилникелкарбинола отвечает уравнению [390]:

$$r = k P_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}} P_{\text{H}_2} / (k_1 P_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}} + k_2 P_{\text{H}_2}^{0,5})^{3\alpha'} \quad (\text{VIII.90})$$

при $\alpha' \approx 0,7$ с медленной стадией — поверхностным взаимодействием.

Для реакции синтеза аммиака в присутствии кислородсодержащих соединений устанавливаются адсорбционно-химические равновесия, описываемые стадией 2 схемы (IV.43) и стадией 5 схемы (V.87). Кинетика реакции отвечает уравнению [343], выведенному

в предположении о квазиоднородности поверхности по теплотам адсорбции азота и кислорода:

$$r = \frac{\vec{k}P_{N_2} - \overleftarrow{k}(P_{NH_3}^2/P_{H_2}^3)}{[(P_{NH_3}^2/P_{H_2}^3) + k'(P_{H_2O}/P_{H_2})]^{\alpha'}} \quad (\text{VIII.91})$$

Оно переходит при $P_{H_2O} = 0$ в известное кинетическое уравнение синтеза аммиака, выведенное в предположении о медленной стадии адсорбции азота и адсорбционно-химическом равновесии (IV.47) [162, 170]:

$$r = \vec{k}P_{N_2} \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2} \right)^{\alpha'} - \overleftarrow{k} \left(\frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3} \right)^{1-\alpha'} \quad (\text{VIII.91a})$$

Более общим является случай, когда адсорбционная и реакционная способность при переходе от одного места поверхности к другому изменяется неодинаково по отношению к разным адсорбирующимся компонентам. При этом наиболее вероятно, что функция распределения по различным компонентам остается той же самой, но с разными значениями постоянных. Подробное рассмотрение разных вариантов кинетики реакций, когда оба адсорбирующихся компонента занимают в сумме почти всю поверхность при равномерном или экспоненциальном распределении, было проведено автором [17]. В результате получаются уравнения степенной формы, соответствующие выражениям кинетики адсорбции, приведенным выше. Для реакции (II.67) они в общем случае выражаются следующим образом

$$r = k \frac{P_{A_1}^{n_1} P_{A_2}^{n_2} \dots P_{B_1}^{m_1} P_{B_2}^{m_2} \dots}{P_{A_1}^{n'_1} P_{A_2}^{n'_2} \dots P_{B_1}^{m'_1} P_{B_2}^{m'_2} \dots} \gamma \quad (\text{VIII.92})$$

где значения показателей степени зависят от конкретного механизма.

Таким путем были получены кинетические уравнения синтеза аммиака на рутении, где имеет место влияние водорода, адсорбирующегося одновременно с азотом [537]:

$$r = \vec{k}P_{N_2} \frac{P_{H_2}^{3\alpha' - \beta'}}{P_{NH_3}^{2\alpha'}} - \overleftarrow{k} \frac{P_{NH_3}^{2\beta'}}{P_{H_2}^{4\beta'}} \quad (\text{VIII.93})$$

(наилучшим является $\alpha' = 0,56$), а также этой реакции в присутствии кислородсодержащих соединений для данной области [156]:

$$r = \vec{k} \frac{P_{N_2} P_{H_2}^{2,5}}{P_{NH_3} P_{H_2O}} - \overleftarrow{k} \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{0,5} P_{H_2O}} \quad (\text{VIII.94})$$

Как видно из приведенных примеров кинетических уравнений, действительно, торможение реакции продуктами не обязательно должно быть обусловлено блокированием ими поверхности катализатора. При наличии адсорбционно-химических равновесий

быстрых стадий продукты реакции могут и не адсорбироваться, тормозить ее, что отмечалось выше на примере синтеза аммиака.

Кинетические уравнения реального адсорбированного слоя могут быть получены и без предположения о лимитирующей стадии. Реакция, протекающая по двухстадийной схеме (V.128) с образованием и разложением одного промежуточного поверхностного соединения, рассматривалась в гл. V для идеального адсорбированного слоя. Темкин [344] дал вывод кинетического уравнения для реакции на равномерно неоднородной поверхности катализатора:

$$r = \frac{k_1^0 k_2^0 P_{A_1} P_{A_2} - k_{-1}^0 k_{-2}^0 P_{A_1'} P_{A_2'}}{l \left(k_1^0 P_{A_1} + k_{-2}^0 P_{A_2'} \right)^\alpha \left(k_2^0 P_{A_2} + k_{-1}^0 P_{A_1'} \right)^\beta} \quad (\text{VIII.95})$$

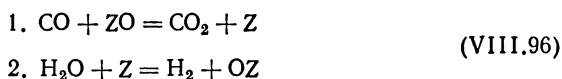
где k_1^0 , k_2^0 , k_{-1}^0 , k_{-2}^0 — константы скоростей стадий в прямом и обратном направлениях на наиболее адсорбционно-способных участках поверхности катализатора;

$$l = f \sin \alpha\pi/\pi \quad (\text{VIII.95a})$$

Это уравнение было распространено автором ([17], см. с. 226) на случай экспоненциально неоднородной поверхности; подробный вывод его был дан затем Темкиным [531].

Уравнение (VIII.95) справедливо для реакции в области средних заполнений, а при формальных значениях $\alpha' = 0$ и $\alpha' = 1$ — соответственно для области Генри и области насыщений. Если скорость одной стадии значительно больше другой, то уравнение (VIII.95) принимает степенную форму.

Для реакции конверсии окиси углерода водяным паром на промышленных катализаторах был предложен и обоснован окислительно-восстановительный механизм с участием поверхностного кислорода [261, 262, 434]:



Из уравнения (VIII.95) получается

$$r = \frac{k_1^0 k_2^0 P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}} - k_{-1}^0 k_{-2}^0 P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{l \left(k_2^0 P_{\text{H}_2\text{O}} + k_{-1}^0 P_{\text{CO}_2} \right)^{\alpha'} \left(k_1^0 P_{\text{CO}} + k_{-2}^0 P_{\text{H}_2} \right)^{1-\alpha'}} \quad (\text{VIII.97})$$

На окисножелезном катализаторе предполагается медленная стадия 1 с протеканием реакции в области средних заполнений, откуда [434]:

$$r = \vec{k} P_{\text{CO}} \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} \right)^{1-\alpha'} - \overleftarrow{k} P_{\text{CO}_2} \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{\alpha'} \quad (\text{VIII.98})$$

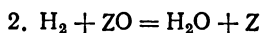
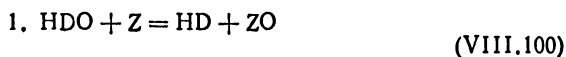
На окисных железохромовом и цинкхроммедном катализаторах из кинетических данных следует, что процесс осуществляется в об-

ласти больших заполнений поверхности (т. е. формально $\alpha' = 1$) при обеих медленных стадиях, что приводит к уравнению [542]:

$$r = k \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}} + k' P_{\text{CO}_2}} \gamma \quad (\text{VIII.99})$$

Как видно из приведенных уравнений, при их выводе можно исходить из разных распределений неоднородности поверхности, равномерного или экспоненциального, что не влияет на форму уравнений, изменяя только смысл констант и показателей степени в соответствии с равенствами (VIII.69) [17, 346, 531].

При этом неодинаковые значения показателей степени α' в кинетических уравнениях данной реакции на различных катализаторах могут трактоваться как влияние природы поверхности катализаторов, сказывающееся на величинах $1/n$ при неизменности коэффициента α соотношения линейности. Примером этого может служить реакция изотопного обмена водорода с дейтерием в водяном паре на разных катализаторах, идущая по двустадийной схеме [433]:



для которой, из уравнения (VIII.95) вытекает

$$r = k P_{\text{HDO}} \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right)^{\alpha'} \gamma \quad (\text{VIII.101})$$

(скорость стадии 1 значительно меньше, чем 2 вследствие очень малых концентраций D). На разных металлических катализаторах значения α' изменяются от 0,3 до 0,8, что соответствует при $\alpha = 0,5$ изменениям показателя степени изотермы Фрейндлиха от 0,2 до —0,3.

Как показано Темкиным [535], дробные показатели степеней в кинетических уравнениях, обусловленные неоднородностью каталитической поверхности и выполнением соотношения линейности, могут возникать только в случае равномерного или экспоненциального распределений.

В работе [349] был описан алгоритм вывода кинетических уравнений с учетом неоднородности поверхностей, формально без ограничения ее характером, с использованием ЭВМ. Авторы указывают лишь путь вывода, не приводя результатов в явной форме. В последующей работе Снаговского и Аветисова [340] отмечается трудоемкость такого метода, хотя он, в принципе, позволяет получить решение для механизмов любого вида (приводятся результаты применения метода для оценки достоверности выбора механизма окислительного дегидрирования бутиленов и нахождения интервала неоднородности поверхности никелевого катализатора в процессе конверсии метана [349]).

Алгоритмы получения кинетических уравнений многомаршрутных реакций на неоднородных поверхностях с ограничением

линейными механизмами (т. е. образованием или разложением в каждой стадии только одного промежуточного соединения) предложены в работе [340]. Авторы рассматривают реакции, состоящие из линейных стадий, в которых поверхностное соединение Z_1 образуется на данном свободном месте Z в одном направлении и разлагается с освобождением места Z в обратном направлении (тип А) или превращается в другое поверхностное соединение Z_2 (тип В). Скорости таких стадий выражаются следующим образом:

$$\begin{aligned} r_A - r_{-A} &= w_A e^{-\alpha\lambda} [Z] - w_{-A} e^{\beta\lambda} [Z_1] \\ r_B - r_{-B} &= w_B [Z_1] - w_{-B} [Z_2] \end{aligned} \quad (\text{VIII.102})$$

где w — частоты стадий на наиболее адсорбционноспособных местах поверхности, см. гл. V; скорости стадий типа В не зависят от показателя десорбируемости λ .

Разделяя разные линейные механизмы с помощью графов на 5 видов, авторы дают общее выражение скорости реакции r_i на данном сорте мест:

$$r_i = \frac{1}{L} \frac{M e^{(\beta-\alpha)\lambda}}{H_1 e^{-\alpha\lambda} + H_2 e^{\beta\lambda}} \quad (\text{VIII.103})$$

и после интегрирования по всей поверхности

$$r = \frac{\pi}{n(e^{f/n} - 1) \sin(\pi/n)} \frac{M}{H_1^{\alpha'} H_2^{\beta'}} \quad (\text{VIII.104})$$

где f и $1/n$ — параметры функций распределения; M , H_1 и H_2 — функции от частот стадий, характер которых зависит от механизма реакции, причем выражения M могут быть разными для реакции по различным маршрутам.

Для рассмотренных механизмов авторы табулируют выражения этих функций, что позволяет из стадийных схем данных реакций сразу написать соответствующие кинетические уравнения.

В развитие этого исследования те же авторы [543] предложили алгоритм расчета концентраций поверхностных соединений, возникающих в многомаршрутных реакциях, которые протекают на равномерно-неоднородной поверхности по линейным механизмам.

Учет влияния высоких давлений при анализе влияния неоднородности в кинетике каталитических процессов проводится аналогично тому, как и в кинетике адсорбции (см. выше). Уравнения кинетики синтеза аммиака при высоких давлениях были получены Темкиным [155] и автором [156].

Пути вывода кинетических уравнений реакций на неоднородных поверхностях подробно изложены и суммированы в монографиях [17, 190, 534]. Сопоставление разных моделей для реакции конверсии метана дано в [673].

Анализ кинетических данных с изложенных здесь позиций позволяет на основе сопоставления с разными моделями оценить интервал неоднородности поверхности катализатора, проявляющейся в изучаемом процессе. Методы, применяемые для таких оценок, описаны и использованы при интерпретации результатов

исследований кинетики синтеза аммиака [162], конверсии метана [349], окислительного дегидрирования бутилена [667, 668]. В последнем случае было показано, что образование продуктов парциального окисления на железосурьмяном катализаторе протекает в достаточно широком интервале энергий связи поверхности с кислородом, величина этого интервала близка к найденному из калориметрических данных. Для синтеза аммиака оценка интервала энергий связи поверхности железного катализатора с азотом по кинетическим данным [162] также согласуется с измерениями методом адсорбционно-химических равновесий [179].

Аветисов и Гольдштейн [669] показали возможность интерпретации кинетических данных об изотопном обмене кислорода с рядом окислов на основе представлений о неоднородности поверхности и оценили величины максимальных теплот адсорбции в согласии с опытом.

Таким образом, представления о закономерностях процессов на неоднородных поверхностях, несмотря на приближенность описания, достаточно успешно используются в кинетике при интерпретации опытных данных.

в. Эффекты взаимного влияния

Если отклонения от идеального адсорбированного слоя обусловлены преимущественным эффектом взаимодействия, то тогда форма кинетических уравнений определяется соотношением сил взаимного отталкивания между адсорбированными частицами, а также между ними и активированными комплексами, как это вытекает из общего уравнения (VIII.75) для области средних заполнений поверхности катализатора.

Так, для реакции изомеризации $A = B$, принимая, как и выше, медленной стадией поверхностное превращение A в присутствии адсорбирующегося продукта B , имеем из уравнения (VIII.75):

$$r = k\theta_A e^{(U_{AA}+U_{AB}-U_{tA})\theta_A + (U_{BB}+U_{AB}-U_{tB})\theta_B} \quad (\text{VIII.105})$$

В этом выражении изменениями степени покрытия в предэкспоненциальном множителе можно пренебречь, а величины θ_A и θ_B — выразить с помощью равенств (VIII.46) для адсорбции смесей. В результате получится кинетическое уравнение

$$r = k' P_A^{n_A} P_B^{n_B} \quad (\text{VIII.106})$$

где

$$n_A = 1 - \frac{U_{tA}U_{BB} - U_{tB}U_{AB}}{U_{AA}U_{BB} - U_{AB}^2}$$

$$n_B = 1 - \frac{U_{tB}U_{AA} - U_{tA}U_{AB}}{U_{AA}U_{BB} - U_{AB}^2} \quad (\text{VIII.107})$$

Показатели степеней здесь могут быть целочисленными или дробными в зависимости от соотношений величин сил взаимодей-

ствия. При $U_{tA} = U_{AA}$ и $U_{tB} = U_{AB}$ имеем вместо (VIII.106) уравнение 1-го порядка.

Для реакции синтеза аммиака (V.85), если скорость ее определяется скоростью адсорбции азота в присутствии адсорбирующегося водорода [537], мы имеем из уравнения (VIII.75) с учетом обратимости [17]:

$$r = k' P_{N_2} \theta_0 e^{-U_{tN_2} \theta_{N_2} - U_{tH} \theta_H} \gamma \quad (\text{VIII.108})$$

(водород адсорбируется диссоциативно). Здесь величины θ_{N_2} и θ_H выражаются равенствами (VIII.46), откуда

$$r = k'' P_{N_2} P_{N_2}^{-n_1} (P_{H_2}^{0.5})^{-n_2} \gamma \quad (\text{VIII.109})$$

где

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{U_{tN} U_{HH} - U_{tH} U_{NH}}{U_{NN} U_{HH} - U_{NH}^2} \\ n_2 &= \frac{U_{tH} U_{NN} - U_{tN} U_{NH}}{U_{NN} U_{HH} - U_{NH}^2} \end{aligned} \quad (\text{VIII.110})$$

Учитывая адсорбционно-химическое равновесие (IV.43) (стадия 2), приходим к выражению

$$r = k P_{N_2} \frac{P_{H_2}^{3n_1 - 0.5n_2}}{P_{NH_3}^{2n_1}} \quad (\text{VIII.111})$$

При $U_{tN} = \alpha' U_{NN}$ и $U_{tH} = \alpha' U_{NH}$ получается известное уравнение (VIII.91a), а $U_{tN} = 1/2 (U_{NN} + U_{NH})$ и $U_{tH} = 1/2 (U_{HH} + U_{NH})$ соответствуют уравнению

$$r = k P_{N_2} \frac{\bar{P}_{H_2}^{1.25}}{P_{NH_3}} \gamma \quad (\text{VIII.112})$$

найденному для реакции на рутениевом катализаторе [537].

Реакция гидрирования изопрена [212] на палладии протекает через медленные стадии образования и разложения полугидрированной формы из поверхностных соединений изопрена и водорода. Скорость реакции может быть выражена уравнением

$$r = k \theta_A \theta_B e^{(U_{AA} + U_{AB} - U_{tA}) \theta_A + (U_{BB} + U_{AB} - U_{tB}) \theta_B} \quad (\text{VIII.113})$$

где индексы А и В относятся соответственно к изопрену и водороду.

Это приводит (с пренебрежением малыми изменениями θ_A и θ_B в области средних покрытий) к уравнениям (VIII.106) и (VIII.107), а при $U_{tA} = 0.5 U_{AA}$ и $U_{tB} = 0.5 U_{AB}$ получаем кинетическое уравнение

$$r = k P_{C_3H_6}^{0.5} P_{H_2} \quad (\text{VIII.114})$$

согласующееся с найденным экспериментально [389].

Как видно, общее уравнение (VIII.75) позволяет получить кинетические уравнения в степенной форме. Более сложные зависимости могут быть получены для области больших заполнений, когда уравнение (VIII.75) уже не применимо.

2. Влияние реакционной системы

Количественный учет влияния реакционной системы на катализатор сводится к введению в кинетические уравнения некоторых дополнительных функций от концентраций промежуточных соединений, вызывающих изменение гиббсовой энергии поверхностного слоя. В результате, как указывает Боресков [466, 522], может возникнуть, в частности, зависимость энергии активации от заполнения (вследствие воздействия реакционной смеси, изменяющей гиббсову энергию поверхностного слоя), аналогичная рассматриваемой за счет эффекта неоднородности. В качестве примера Боресков приводит реакцию окисления сернистого газа на ванадиевых катализаторах, где наблюдаемые явления, ранее интерпретировавшиеся с точки зрения неоднородности поверхности, могут быть истолкованы более точно как зависимость скорости стадии от степени восстановления катализатора, изменяющейся в ходе процесса.

Каждому стационарному состоянию катализатора, изменяющемуся в ходе процесса, должна соответствовать величина стандартного изменения гиббсовой энергии поверхностного слоя, зависящая, в свою очередь, от летучести последнего (p):

$$\Delta G^\circ = -RT \ln p \quad (\text{VIII.115})$$

Поэтому, если

$$r = r^\circ e^{\pm \alpha^* \Delta G^\circ / RT} \quad (\text{VIII.116})$$

(r° — скорость реакции при стандартном состоянии катализатора), то

$$r = r^\circ p^{\pm \alpha^*} \quad (\text{VIII.117})$$

что эквивалентно возникновению дробных степеней кинетических уравнений [466].

Так, закономерности кинетики дегидрирования изоамиленов в изопрен на цинкхромовом катализаторе [467], описываемые уравнением (VIII.86), соответствуют изменениям константы этого уравнения под влиянием реакционной системы согласно равенству

$$k = k^0 e^{-\alpha^* \Delta G / RT} \quad (\text{VIII.118})$$

где величины ΔG определяются составом реакционной смеси, $\alpha^* \approx 1$ [467].

В общем случае рассматривается [467, 522, 674] выражение стационарной скорости реакции r :

$$r = f(c_j, c'_j, z_j) R(c_j, c'_j) \quad (\text{VIII.119})$$

В нем функция $f(c_j, c'_j, z_j)$ характеризует истинную кинетическую зависимость при постоянном составе катализатора, данных объемных концентрациях исходных веществ c_j и продуктов реакции c'_j , а также промежуточных поверхностных соединений z_j . Функция $R(c_j, c'_j)$ — множитель, который отражает влияние изменений состава реакционной смеси на свойства катализатора.

Розовский [48] рассматривает скорости возникновения промежуточного соединения ($r_1 - r_{-1}$) и его последующих превращений по маршрутам образования продуктов реакции ($r_2 - r_{-2}$) и дезактивации катализатора (r_3) с компенсацией ее в той или иной степени регенерацией активных состояний (r_4). Наблюдаемая скорость процесса в стационарных условиях с учетом влияния реакционной системы на катализатор по Розовскому выражается уравнением

$$r = \frac{w_2 (w_1 + w_{-2}) L r_4}{r_4 (w_1 + w_{-1} + w_2 + w_{-2} + w_3) + (w_3 + w_{-2}) w_3} \quad (\text{VIII.120})$$

которым описывается эффект саморегулирования в катализе. Здесь w — частоты соответствующих стадий в прямом или обратном направлениях (все рассматриваемые стадии предполагаются линейными). Вдали от равновесия это уравнение переходит в следующее

$$r = \frac{w_2 L}{\frac{w_2 + w_3}{w_1} + \frac{w_3}{r_4}} \quad (\text{VIII.120a})$$

Если скорость регенерации очень мала, то

$$r = L \frac{w_2}{w_3} r_4 \quad (\text{VIII.121})$$

а при $w_2/w_3 = \text{const}$

$$r \sim r_4 \quad (\text{VIII.122})$$

т. е. наблюдаемые закономерности, приписываемые скорости каталитической реакции, могут на самом деле описывать скорость регенерации. Таким образом, согласно Розовскому, закономерности скорости процесса должны существенно зависеть от соотношения скоростей образования продуктов реакции, активации и дезактивации катализатора.

Эти эффекты Розовский и Каган [523] иллюстрируют кинетикой синтеза спиртов из окиси углерода и водорода на железных катализаторах, где наблюдаемая скорость процесса описывается уравнением

$$r = k P_{\text{H}_2}^{0,6} \quad (\text{VIII.123})$$

а реакция гидрирования образующегося карбида, трактуемая как регенерация активных центров, уравнением

$$r = k' P_{\text{H}_2}^{0,4} \quad (\text{VIII.123a})$$

Близость обоих уравнений авторы рассматривают как доказательство справедливости развиваемых ими представлений, приводя также и другие примеры, в основном качественные.

Недавно Боресковым с сотр. [675] была сделана попытка количественного учета влияния изменения состава смеси в реакции окислительного дегидрирования бутилена на свойства железо-сурьмяного катализатора с отдельным определением обоих сомножителей в уравнении (VIII.119). С помощью измерений

скорости восстановления катализатора в импульсной системе при разных составах смеси были найдены

$$\begin{aligned} f(c_j, c'_j, z_j) &= P_{C_4H_8} \\ R(c_j, c'_j) &= kP_{O_2}^n P_{C_4H_8}^{(1-m)} \end{aligned} \quad (VIII.124)$$

при общем кинетическом уравнении в стационарном состоянии

$$r = kP_{C_4H_8}^m P_{O_2}^n \quad (VIII.124a)$$

Таким образом, разные эффекты, вызывающие отклонения от картины идеального поверхностного слоя, могут быть учтены при трактовке кинетических закономерностей каталитических процессов с получением соответствующих кинетических уравнений, согласующихся с опытными данными. Эти уравнения, однако, часто могут и не отличаться от уравнений для идеального поверхностного слоя, эффекты отклонений проявляются более рельефно в закономерностях адсорбционных процессов. Последнее может быть связано с тем, что явления адсорбции изучаются, как правило, в широких интервалах покрытий поверхности, а протекание каталитических реакций часто ограничивается одной из областей заполнения поверхности, в частности там, где эффекты реального адсорбированного слоя маскируются.

5. ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ В РЕАЛЬНОМ ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ

Как отмечалось в гл. II, закон Аррениуса может применяться к многостадийным процессам лишь условно, если константы скорости не содержат суммы или разности других констант. Если константы кинетических уравнений представляют собой произведения или отношения других констант (возможно, в некоторых степенях), то находямая из уравнения Аррениуса характеристика температурной зависимости представляет собой наблюдаемую (кажущуюся) энергию активации как алгебраическую сумму величин, описывающих кинетику или равновесие некоторых элементарных стадий [см. равенства (II.93) и (II.94)]. Конкретные выражения наблюдаемой энергии активации зависят от механизма процесса, соотношения скоростей стадий и области протекания реакции на данном катализаторе с определенными характеристиками поверхности. Подробно такие выражения рассматривались в [17].

Сопоставим сначала выражения энергии активации для простейшей реакции изомеризации $A = B$ в идеальном адсорбированном слое и на неоднородной поверхности катализатора. Если скорость реакции определяется скоростью поверхностного превращения при сильной адсорбции продукта, то

$$r = k \frac{P_A}{P_B^n} \quad (VIII.125)$$

где

$$k = (k_L)_0 \frac{a_A^0}{(a_B^0)^n} \quad (\text{VIII.126})$$

Здесь индексы «L» и «0» характеризуют соответственно лимитирующую стадию и места поверхности с наибольшей адсорбционной способностью. В идеальном адсорбированном слое $n = 1$ и все величины k_L и a на всех участках соответственно равноценны, в реальном поверхностном слое $n = \alpha'$, т. е. зависит от соотношения линейности и показателя степени в изотерме Фрейндлиха (в общем случае). Отсюда

$$E = E_L^0 - q_A^0 + nq_B^0 \quad (\text{VIII.127})$$

где все входящие в это выражение величины в реальном адсорбированном слое относятся к наиболее адсорбционно-способным местам поверхности.

При лимитирующей стадии — сильной адсорбции вещества А справедливо то же уравнение (VIII.125), но

$$k = \frac{(k_L)_0}{(a_B^0)^n} K^n \quad (\text{VIII.128})$$

(K — константа равновесия реакции) и

$$E = E_L^0 + nq_A^0 - nQ \quad (\text{VIII.129})$$

где Q — тепловой эффект реакции; по-прежнему, а также и в дальнейшем $n = 1$ для идеального слоя и $n = \alpha'$ для реального слоя.

Если скорость процесса определяется скоростью десорбции продукта В (при незначительной адсорбции А), то в реальном поверхностном слое

$$r = kP_A^m \quad (\text{VIII.130})$$

$$k = (k_L)_0 (a_B^0)^m K^m \quad (\text{VIII.131})$$

$$E = E_a^0 - mq_B^0 - mQ \quad (\text{VIII.132})$$

где $m = \beta'$, которая, как и α' , определяется равенствами (VIII.69).

Аналогичные выражения могут быть получены и для реакций с более сложной стехиометрией, идущих через лимитирующую стадию. Таким образом, наблюдаемая энергия активации реакции на неоднородной поверхности включает кинетические и равновесные величины соответствующих стадий, относящиеся к участкам с наибольшей адсорбционной способностью, а также коэффициенты соотношения линейности и характеристики неоднородности поверхности (в случае экспоненциально неоднородной поверхности).

Анализ [17] показывает, что при протекании реакции на неоднородной поверхности в общем случае наблюдаемая энергия активации выражается следующим образом:

$$E = E_L^0 \pm nq_L^0 + \sum_j (\pm n_j Q_j) \quad (\text{VIII.133})$$

где n и n_j равны $\pm\alpha$ или $\pm\beta'$; величины Q_j характеризуют тепловые эффекты реакции, а возможно, и некоторых других стадий (при адсорбции нескольких веществ).

Все входящие в эти выражения величины либо относятся к местам максимальной адсорбционной способности, либо не зависят от участков поверхности. Поэтому значения наблюдаемой энергии активации также не должны зависеть от заполнения поверхности до тех пор, пока выполняется данное кинетическое уравнение (которое может измениться при переходе в другую область покрытий поверхности или по другим причинам).

Для реакции с участием одной преимущественно адсорбированной формы в области средних заполнений равномерно неоднородной поверхности, кроме величин, не зависящих от данного катализатора, в выражение наблюдаемой энергии активации входит только сумма $E_L^0 + \alpha q_L$ или $E_L^0 - \beta q_L$, например для реакции синтеза аммиака [162, 170]:

$$E = E_L^0 + \alpha q_{N_2}^0 - Q + RT \quad (\text{VIII.134})$$

или для гидрирования бензола [205]:

$$E = E_L^0 - \beta q_{C_6H_6}^0 + RT \quad (\text{VIII.135})$$

В соответствии с соотношениями линейности (VIII.57) и (VIII.58)

$$\begin{aligned} (E_L)_i + \alpha q_i &= \text{const} \\ (E_L)_i - \beta q_i &= \text{const} \end{aligned} \quad (\text{VIII.136})$$

т. е. сумма (или разность) таких величин, входящих в выражения энергии активации, не зависит от места поверхности, сохраняя постоянство. Следовательно, такое же соотношение выполняется и для мест наибольшей адсорбционной способности. Поэтому при переходе преимущественного протекания реакции с одних участков на другие, если кинетика процесса не изменится, то не изменятся также и величины наблюдаемой энергии активации (в рамках данного механизма и выполнения соотношения линейности), даже при необратимом блокировании наиболее активных мест. Тогда, несмотря на то, что участками наибольшей адсорбционной способности станут какие-то другие места, наблюдаемая энергия активации может в силу равенств (VIII.136) сохранить свое значение.

Действительно, такие случаи сохранения постоянства энергии активации наблюдались, например при отравлении никелевого катализатора пиридином, а также кислородом в реакции параворто-конверсии водорода [544], отравлении тиофеном платины и никеля при гидрировании бензола [545, 546], хотя скорость процессов необратимо снижалась. Аналогичный эффект может

иметь место и при спекании катализатора, если оно не затрагивает характер распределения неоднородности. В работе [544] спекание приводило к резкому снижению скорости реакции пара-орто-конверсии водорода на 5 порядков и возрастанию энергии активации, более, чем вдвое, по-видимому, за счет глубоких изменений в поверхностном слое.

При выполнении соотношений (VIII.136) величины, входящие в выражения (VIII.134) и (VIII.135), могут быть заменены на средние для данной поверхности, так как сумма их все равно остается неизменной, т. е.

$$\begin{aligned}\bar{E}_L + \bar{\alpha}q_L &= \text{const} \\ \bar{E}_L - \bar{\beta}q_L &= \text{const}\end{aligned}\tag{VIII.137}$$

Тогда, если такое соотношение выполнялось бы при переходе от поверхности одного катализатора к другому, то при сохранении механизма и кинетики данного процесса можно было бы ожидать сохранения приблизительного постоянства наблюдаемой энергии активации на разных катализаторах. В литературе известен ряд подобных случаев, когда реакция на разных катализаторах характеризуется близкими значениями энергии активации, — разложение аммиака, гидрирование этилена [17] и другие реакции гидрирования [547], разложения муравьиной кислоты [17], пара-орто-конверсии водорода [463]. Такое приблизительное постоянство и трактуется, как показатель выполнения соотношений линейности при переходе от одного однотипного катализатора к другому [17, 162]. Аналогичным образом, сохранение приблизительного постоянства энергии активации дегидрирования спиртов и циклопарафинов, дегидратации спиртов, гидрирования аминов в ряду однотипных гомологов на одном катализаторе интерпретируется как результат выполнения и здесь соотношений линейности [17, 436, 464].

Из самого характера кинетических зависимостей вытекает, что в случае сохранения значений энергии активации при переходе от одного катализатора к другому величины скорости реакции на единицу поверхности катализатора также должны сохраняться неизменными [17]. Это и наблюдается в ряде случаев, например в реакции пара-орто-конверсии водорода [463]. Неизменность скорости «незатрудненных» реакций [194, 197] на катализаторах с разными размерами микрористаллитов, наблюдавшаяся в ряде работ (например [548] для гидрирования бензола) рассматривается также [549] как возможность сохранения соотношения линейности при переходе от одного образца катализатора к другому.

Таким образом, соотношение линейности дает возможность трактовки ряда важных закономерностей в гетерогенном катализе.

Выражения наблюдаемой энергии активации, близкие к приведенным, могут быть получены и в предположении о преимущественном эффекте взаимного влияния [17]. При этом изменяется лишь

смысл коэффициентов, представляющих здесь функции от энергии взаимодействия адсорбированных частиц между собой и с активированными комплексами. В данном случае слагаемые выражения энергии активации остаются постоянными в силу неизменности их на всех участках поверхности, а потому и выполняется соотношение (VIII.137). Поэтому отсюда естественно вытекает и трактовка постоянства энергии активации при отравлении катализатора либо при переходе от гладкой поверхности к развитой. Интерпретация постоянства энергии активации на разных катализаторах с этой точки зрения вызывает трудности. Однако не исключено, что соотношение линейности в виде (VIII.137) будет действовать в данном случае при переходе от одного катализатора к другому, если соотношение величин, характеризующих энергию взаимодействия, сохранится приблизительно неизменным.

6. МИГРАЦИЯ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ

При анализе процессов в реальном поверхностном слое существенное значение имеет вопрос о равновесном распределении в нем адсорбированных частиц. Такое распределение и должно приводить к единой величине летучести поверхностного слоя при данных условиях, отвечающей его равновесию с газовой или жидкой фазой. На предположении о достижении равновесного распределения основаны выводы количественных закономерностей адсорбции и катализа в реальном поверхностном слое. Оно может устанавливаться благодаря переходу частиц с одного места на другое либо за счет поверхностной диффузии, либо в результате переноса при обмене с объемной фазой, например вследствие установления адсорбционного или адсорбционно-химического равновесий. Поэтому при расчетах кинетических данных, как правило, исходят из того, что скорость поверхностной диффузии велика по сравнению с другими стадиями, иначе она могла бы влиять на скорость суммарной реакции.

Возможность поверхностной диффузии на далеко отстоящие участки была теоретически проанализирована Арисом [551], ранее расчеты энтропии адсорбции с учетом поверхностной подвижности проводились Кемболом [171]. Хотя поверхностная диффузия более присуща физически адсорбированному слою вследствие малой прочности поверхностных связей и его делокализации [342], многочисленные данные, например [552—560], указывают на реализацию этого эффекта при химической адсорбции и катализе.

Скорость поверхностной диффузии изменяется с температурой и характеризуется определенной величиной энергии активации E_m , различной для разных систем; она может достигать больших значений [до 240 кДж/моль (60 ккал/моль)] либо быть очень малой [556, 557]. Верхним пределом величины E_m должна быть энергия активации десорбции (хотя тут может играть роль и энтропийный

фактор, который более выгоден для миграции). Энергия активации физической адсорбции мала, и миграция вероятна при всех температурах. При химической адсорбции и значительных величинах E_m вероятность миграции может резко возрасти с температурой.

Таким образом, скорость миграции зависит от прочности поверхностных соединений, а также некоторых других факторов, в частности, пористости катализатора и степени покрытия поверхности. Скорость миграции может характеризоваться также величиной коэффициента поверхностной диффузии, значение которого для водорода на металлах при температурах, не сильно превышающих комнатные, достигает 10^{-6} — 10^{-8} см²/с [49, 557—559], но может составлять 10^{-11} см²/с для водорода и 10^{-16} см²/с для кислорода на вольфраме [49], что отвечает очень большим средним временам адсорбции τ (до года!). Величины τ подробно рассмотрены де Буром [342, 550], они связаны с теплотами адсорбции формулой Френкеля:

$$\tau = \tau_0 e^{q/RT} \quad (\text{VIII.138})$$

Постоянная τ_0 , зависящая от теряемых при адсорбции степеней свободы, может быть вычислена с помощью сумм по состояниям при сохранении тех или других степеней свободы. При неполной потере степени поступательного движения перпендикулярно поверхности (колебаний с большой частотой) возможно «танцевальное движение» адсорбированных молекул (сверхподвижная адсорбция) [550].

Согласно Рогинскому [534] в выражение (VIII.138) в общем случае должна входить и энергия активации адсорбции, т. е. $q + E_a$, и тогда оно должно быть справедливо и для химической адсорбции. Медленная диффузия в поверхностном слое, в принципе, может быть одной из стадий каталитического процесса. В работе [373] предполагается, что реакция изотопного обмена водорода на платине при низких температурах осуществляется через миграцию атомов водорода по хемосорбированному слою до образования молекул и удаления их в газовую фазу на участках с низкой энергией адсорбции. Существенное значение имеет и миграция активированных комплексов, что рассматривается в работе [561]. В общем случае, однако, мало вероятно, чтобы стадия миграции определяла скорость процесса. Это отмечается Или и Нортон [562] применительно к реакциям пара-орто-конверсии и изотопного обмена водорода, где скорость миграции по расчету оказывается значительно большей. Поверхностная миграция может играть решающую роль при диффузии через очень тонкие поры [550].

В последнее время специально рассматриваются явления миграции водорода [552], а также кислорода [563] и других адсорбированных частиц (например, бутилена [564]) с поверхности активной фазы на носитель («Spill-over»). Предполагается, что такие эффекты имеют существенное значение в реакциях каталитических превра-

щений на нанесенных катализаторах. Аналогичные эффекты принимаются при обсуждении механизма некоторых процессов на бифункциональных катализаторах, например при изомеризации углеводородов.

Следует иметь в виду, что в соответствии с принципом микроскопической обратимости рассмотрение поверхностной подвижности в одном направлении требует принятия ее в обратном направлении при обращении реакции. Учет закономерностей миграции и оценка ее скоростей должна быть одним из этапов анализа закономерностей процессов в реальном поверхностном слое.

7. НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Хотя этот вопрос формально не полностью отвечает теме данной главы, краткое изложение целесообразно провести в ее рамках, поскольку нестационарные эффекты сами по себе, как правило, не укладываются в закономерности, предусматриваемые представлениями об идеальном адсорбированном слое.

Анализ кинетических закономерностей каталитических процессов не может быть полным, если не учитывать возможные нестационарные изменения в ходе реакций и влияния на их протекание отклонений от стационарных режимов. Этот вопрос частично уже рассматривался выше при обсуждении влияния реакционной системы на катализатор. Нарушения стационарных режимов, в частности, обусловлены разработкой катализаторов, постепенным блокированием поверхности побочными продуктами, изменениями, связанными с переходами к другим режимам, а также другими факторами, вызывающими колебания или закономерные изменения активности катализаторов. Отмечается возможность возникновения неравновесного состояния катализатора в ходе процесса с возрастанием активности на несколько порядков (для реакции изотопного обмена кислорода на NiO [565]). Необходимость детального рассмотрения различных нестационарных эффектов расширяет границы кинетики до выяснения закономерностей возможной эволюции химических систем с использованием наряду с обычными кинетическими уравнениями также и динамических уравнений математической физики. В связи с этим предлагается [365] именовать этот раздел общей теории динамикой химической реакции.

В ходе каталитических процессов возможно возникновение более, чем одного стационарного режима (состояния) в кинетической области в зависимости от механизма реакции и характера кинетических закономерностей. Необходимым условием для этого является наличие нелинейных стадий взаимодействия между собой разных промежуточных соединений [280, 281, 365, 596]. Боресков.

[521] рассмотрел простейшую реакцию (V.83), идущую через стадии



для которой каждой степени покрытия поверхности θ отвечает растворение некоторого количества вещества A в приповерхностном слое с соответствующим изменением свойств катализатора. Если энергия активации стадии 2 линейно повышается с возрастанием θ , то [279, 521]:

$$k_2 = k_2^0 e^{-k'\theta} \quad (\text{VIII.140})$$

При этом, когда величина k' достаточно велика, могут возникать три стационарных режима, соответствующие областям малых заполнений с кинетическим уравнением 1-го порядка, больших покрытий, отвечающих кинетике нулевого порядка, и между ними — неустойчивому нереализуемому состоянию. Такие закономерности наблюдались при окислении водорода на никеле [278], а также при взаимодействии водорода с окисью углерода [279].

Множественность стационарных режимов здесь означает переход от одного реализуемого стационарного режима к другому, сразу с переходом от малых заполнений к большим при повышении концентрации окиси углерода благодаря возникновению промежуточной нестационарности. Последнее и позволяет рассматривать процессы с множественностью стационарных режимов вместе с нестационарными процессами.

Стационарный режим должен достигаться лишь по истечении некоторого времени релаксации скорости реакции [366, 566] τ^* . В соответствии с условиями Франк-Каменецкого [277] оно должно быть значительно меньше времени протекания реакции и зависит от ее механизма и соотношений скоростей стадий, а также от условий процесса. В работах [567, 568] в связи с этим рассматривается «собственно нестационарное состояние» (отвечающее времени, в течение которого устанавливается адсорбционное равновесие, но не успевают произойти изменения химического состава катализатора), а затем «нестационарно-химическое состояние», когда происходят изменения катализатора. Время, в течение которого происходят все эти изменения, и есть время релаксации (хотя такое разделение является лишь формальным).

Темкин [366] рассмотрел основные особенности времени релаксации на базе двухстадийной схемы. Для реакции (V.127), протекающей по схеме (V.128), время релаксации, определяемое ее механизмом, выражается равенством

$$\tau^* = \frac{L}{k_1 P_{A_1} + k_{-1} P_{A_1'} + k_2 P_{A_2} + k_{-2} P_{A_2'}} \quad (\text{VIII.141})$$

где L — число активных мест единицы поверхности катализатора, связанное со «временем оборота» $1/N^*$, соответствующим среднему времени цикла превращения на данном месте с возвращением последнего в исходное состояние.

Скорость реакции r в нестационарный период, изменяющаяся от начальной величины r_0 до стационарного значения r_∞ в момент времени t , характеризуется выражением

$$r = r_\infty + (r_0 - r_\infty) e^{-t/\tau^*} \quad (\text{VIII.142})$$

В общем случае τ^* составляет некоторую долю от $1/N^*$, а так как число оборотов N^* [см. равенство (II.41)] обычно находится в пределах $10^{-1} \div 10^3 \text{ с}^{-1}$ [101, 176, 177], то τ^* оказывается малой величиной [366].

Время релаксации характеризует продолжительность достижения стационарного режима, обусловленную спецификой стадийных механизмов, но не другими воздействиями, вызванными влиянием реакционной системы на катализатор, а также прочими эффектами. Релаксация, вызванная такими воздействиями («сторонняя релаксация» [366]) может быть гораздо более долгой, превышая время реакции, что приведет к осуществлению ее в нестационарном режиме. Так, в процессе окисления этилена на серебре модифицирующие эффекты кислорода, проникающего в приповерхностный слой, вызывают длительный период сторонней релаксации с нестационарным протеканием реакции [670].

Нестационарные изменения могут возникать вследствие перестройки активных мест поверхности в ходе реакции с образованием неустойчивых поверхностных фаз [165, 569]. Нестационарные эффекты выражаются в установлении незатухающих автоколебаний [570], имеющих химическую природу, открытых Слинко с сотр. [468, 571] для реакции окисления водорода на никеле и платине. Авторы предложили кинетические уравнения с учетом нестационарности за счет изменений свойств катализатора при варьировании концентраций адсорбированных и растворенных в приповерхностном слое компонентов. Явления автоколебаний наблюдались и при окислении окиси углерода [572—574], циклогексана [575] и пропилена [576], причем во всех случаях природа катализатора имеет существенное значение.

Экспериментальные методы исследования кинетических закономерностей в нестационарных режимах недостаточно еще разработаны, хотя некоторые подходы в литературе описаны [408, 566, 577—583] (но не все они пригодны для выявления точных кинетических зависимостей). Волькенштейн с сотр. [585] для расчета скоростей реакции в течение времени релаксации применили метод графов. Для этого на ориентированных графах вводятся дополнительные ребра, направленные к основной вершине, характеризующие величины обратного времени релаксации (после замены функций от времени их трансформантами, содержащими обратное время). Метод использован Яцимирским [338], но для гетерогенных каталитических реакций не применялся.

Отмечается [365], что для анализа нестационарных явлений эффективным методом является рассмотрение фазовых портретов процессов (например, функции степени превращения от темпера-

туры и других параметров во всей области). Кинетические модели нестационарных процессов («динамические модели») должны учитывать зависимость изменений концентраций промежуточных соединений от различных факторов, но удовлетворять требованию автономности.

В ряде работ были получены нестационарные кинетические модели каталитических реакций, в частности для гидрохлорирования ацетилена [586], а также окисления и окислительного аммонолиза пропилена [584]. В работе [584] были развиты представления о приповерхностном «реакционном слое», в котором происходит перенос и ионизация кислорода от одних центров к другим. Авторы считают [587], что толщина этого слоя определяет протекание реакции в стационарном или в нестационарном режимах; закономерности кинетики при малой толщине слоя должны совпадать для обоих режимов.

Нестационарные кинетические закономерности описаны для процессов дегидрирования углеводородов с учетом блокирования поверхности коксом [541, 588—595], а также диффузии кислорода катализатора в приповерхностном слое [591]. Проведен подробный анализ нестационарных эффектов в реакции окисления окиси углерода [365, 597].

Кинетические закономерности реакций крекинга в нестационарных режимах рассматриваются Войцеховским [525]. Его представления о влиянии блокирования активных мест относятся лишь к простейшим случаям заранее постулированных механизмов и приводят к неавтономным от времени зависимостям. Последнее означает справедливость полученных результатов только для данного лабораторного реактора без возможности использования этих результатов для практических целей. В работах [598—600] также обсуждаются модели падения активности катализаторов и влияние их на кинетику процессов.

Естественно, что исследования нестационарных эффектов должны дополнять изучение кинетических закономерностей в стационарных режимах, но никак не заменять их, чего и требует динамика каталитических процессов в ее новом понимании [365].

* *
*

Рассмотрение закономерностей процессов в реальных поверхностных слоях показывает необходимость и возможность учета таких закономерностей для трактовки кинетических данных. Все эффекты, вызывающие отклонения от картины идеального поверхностного слоя, требуют всестороннего анализа и учета. Однако соответствие экспериментальным результатам той трактовки, которая исходит из принятия преимущественной роли одного из этих эффектов, показывает возможность таких упрощений и их

реальную основу, связанную, по-видимому, с общностью закономерностей, вызываемых разными эффектами.

Наиболее разработанными являются представления о преимущественном влиянии неоднородности поверхности катализаторов, доведенные до детального анализа совокупности кинетических закономерностей. Эти представления указывают на выгодность осуществления реакции в реальном адсорбированном слое вследствие возможности выбора наиболее благоприятных участков с оптимальными скоростями [17, 46, 162]. Осуществление процессов в нестационарных режимах также может представить существенную выгоду, несмотря на кратковременность таких режимов. Перспективы использования эффектов нестационарности могут быть весьма заманчивыми, поэтому они нуждаются во всестороннем изучении.

Рассмотрение кинетических уравнений, отражающих влияние отклонений от идеального поверхностного слоя, показывает, что они существенно отличаются от уравнений идеальной кинетики, но в ряде случаев могут совпадать с ними по форме. Поэтому формальное соответствие кинетических уравнений в обоих случаях никак не может говорить о выполнении закономерностей идеальной адсорбции. Вместе с тем существенно, что постоянные кинетических уравнений, особенно входящие в их знаменатель, имеют гораздо более сложную природу, чем предполагавшаяся ранее на основе представлений Лэнгмюра—Гиншельвуда, трактовавших эти постоянные как коэффициенты адсорбции.

Представления о кинетике в реальных поверхностных слоях нуждаются в дальнейшей разработке и развитии, в плане детализации их физических основ и обоснования ряда принципов, особенно касающихся кинетики сложных реакций и нестационарных процессов.

IX. ПРОБЛЕМЫ МАКРОКИНЕТИКИ В КАТАЛИЗЕ

При протекании реакций на твердых катализаторах существенное значение имеют эффекты переноса, связанные с транспортом массы и тепла. Если такой перенос осуществляется достаточно быстро, закономерности кинетики могут предстать перед исследователем в «чистом виде», без искажений (или «симуляции») явлениями массо- и теплопередачи. Влияние этих факторов становится заметным и даже решающим, когда скорость процессов переноса, хотя бы на каких-то их этапах, оказывается сравнимой со скоростью самой реакции или меньше ее.

Поэтому при анализе кинетических закономерностей необходимо учитывать эффекты, связанные с транспортом исходных веществ и продуктов реакции из потока к гранулам катализатора, между гранулами и внутри их, а также возникновение при этом возможных температурных градиентов. Подобие процессов переноса массы и тепла позволяет рассматривать их влияние совместно, с учетом специфики каждого. Изучение и анализ этих процессов выделены в отдельную область — макрокинетику, в задачи которой входит выяснение закономерностей диффузии и теплопередачи в связи с возможным влиянием их на рассматриваемые реакции.

Наше рассмотрение данных вопросов облегчается тем, что они достаточно подробно изложены в монографии [17], а также в ряде специальных монографий и обзоров [252, 408, 559, 601—606]. Здесь мы, отнюдь не подменяя изложение [17], коснемся в основном тех моментов, которые там не были в достаточной мере отражены или получили развитие в последнее время.

1. ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

При осуществлении реакции на катализаторе в виде фиксированного или подвижного слоя, содержащего некоторое количество пористых частиц (гранул), в общем случае должны иметь место следующие процессы переноса.

1. Перенос исходных веществ из ядра газового или жидкого потока к слою катализатора и в пространстве между гранулами (при фиксированном слое) к внешней их поверхности (внешняя диффузия). Эти процессы протекают благодаря возникновению градиентов концентраций вследствие расходования реагентов на катализаторе. Для трехфазной системы газ—жидкость—твердый

катализатор (например, жидкофазное гидрирование) требуется также перенос газообразного вещества (водород) через жидкую фазу.

2. Перенос исходных веществ от внешней поверхности гранул катализатора к их центру, движущей силой которого являются также возникающие градиенты концентраций (внутренняя диффузия).

3. Перенос продуктов реакции, образующихся на внутренней поверхности гранул катализатора, а также непрореагировавших исходных веществ к внешней поверхности (внутренняя диффузия) вследствие градиентов концентраций в гранулах.

4. Перенос продуктов реакции от внешней поверхности гранул в пространстве между ними, в ядро потока, вместе с непрореагировавшими исходными веществами (внешняя диффузия). Для осуществления этого этапа также должны иметь место градиенты соответствующих концентраций между слоем катализатора и потоком.

Все эти процессы протекают за счет перепадов концентраций в пределах одной фазы или у границы раздела фаз. Для быстро реализуемых диффузионных процессов концентрации выравниваются столь быстро, что возникновение их градиентов зависит от скорости более медленно протекающей реакции, к которой и подстраиваются процессы переноса. Если же реакция осуществляется быстрее, чем перенос ее компонентов, перепады концентраций выравниваются медленно и в стационарном режиме сама реакция подстраивается к скорости переноса.

Таким образом и возникает торможение процесса за счет некоторых этапов транспорта компонентов реакции, накладывающееся на закономерности кинетики или симулирующее их. Это тормозящее влияние диффузии зависит от условий осуществления процесса, определяемых ими свойств реакционной системы, а также активности и других характеристик примененного катализатора. Одновременно могут возникать и градиенты температур благодаря торможению процессов теплопередачи, сопровождающему торможение массопередачи, либо независимо вследствие недостаточного внутрифазного и межфазного теплообмена, например между стенками катализатора или в нем самом.

В связи с этим разграничивают области протекания реакции, указанные ниже.

1. Кинетическая область, в которой все диффузионные этапы осуществляются значительно быстрее всех химических стадий, составляющих данную реакцию. В этой области закономерности реакции не искажаются явлениями массопереноса, хотя и могут возникать температурные перепады и неизотермичность при неблагоприятных условиях теплопередачи на каких-либо этапах вследствие особенностей процесса и катализатора, а также специфики экспериментальной методики.

2. Внешне-диффузионная область, где этапы переноса из объема системы к внешней поверхности катализатора или от нее в объем

протекают со скоростью, значительно меньшей, чем скорость самой реакции. Одновременно может оказаться медленной скорость отвода тепла, что приведет к разогревам катализатора.

3. Внутренне-диффузионная область *, характеризующаяся значительным превышением скорости реакции над скоростью диффузии в гранулах катализатора (т. е. от внешней к внутренней поверхности и обратно). Возникающие здесь разогревы (если они имеют место) гранул должны быть обусловлены также медленностью переноса в них тепла.

4. Переходные области, где сохраняются особенности разных областей и нет значительного превышения скорости одного режима над каким-либо другим, причем и степень взаимного наложения этих режимов, искажающего кинетические закономерности, может изменяться.

В стационарных режимах скорости всех последовательных этапов фактически должны быть одинаковы, за исключением мгновенных стадий (см. гл. IV). При медленных диффузионных стадиях поэтому имеет место либо снижение скоростей химических стадий до уровня скорости диффузии (подстраивание к ней), либо стадии химического превращения можно условно рассматривать как мгновенные (во внешне-диффузионной области). Соответственно, в кинетической области диффузионные стадии могут трактоваться как мгновенные. Таким образом, различие скоростей диффузионных и химических стадий не нарушает стационарность режимов реакций, приводя к разным закономерностям суммарного процесса.

Специфика особенностей внешней и внутренней диффузии делает целесообразным отдельное краткое рассмотрение закономерностей реакций в этих областях.

2. ВНЕШНЕ-ДИФФУЗИОННАЯ ОБЛАСТЬ

а. Общие закономерности

Закономерности реакции во внешне-диффузионной области определяются общими законами молекулярной диффузии и гидродинамическими факторами. В соответствии с законом Фика величина потока диффузии P_D в неподвижной среде в изотермических условиях через единицу поверхности на расстояние l в единицу времени пропорциональна градиенту концентраций:

$$P_D = -D \frac{dC}{dl} \quad (IX.1)$$

где D — коэффициент диффузии, в первом приближении не зависящий от концентрации C (при небольших изменениях C); отрицательный знак указывает на направление потока от больших концентраций к меньшим.

* В литературе в последнее время часто пользуются термином «внутридиффузионная область», что менее точно выражает смысл этого понятия.

В соответствии с подобием массопередачи и теплопередачи величина потока тепла Π_q по закону Фурье пропорциональна градиенту температур:

$$\Pi_q = -\lambda \frac{dT}{dl} \quad (\text{IX.2})$$

где λ — коэффициент теплопроводности.

В таком виде эти выражения справедливы лишь в простейших случаях отсутствия взаимного влияния диффузии и теплопередачи, однородности среды и независимости диффузии разных компонентов.

При одновременном наложении конвективного переноса, характеризуемого движением системы с линейной скоростью U_l , законы Фика и Фурье выражаются следующим образом (при тех же остальных ограничениях) [408]:

$$\Pi_D = -D \frac{dC}{dl} + U_l C \quad (\text{IX.3})$$

$$\Pi_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial l} + c_p \rho U_l T \quad (\text{IX.4})$$

где c_p и ρ — соответственно теплоемкость и плотность системы.

Скорость накопления вещества в данной точке (в отсутствие влияния других факторов, кроме диффузии данного вещества) при тех же ограничениях характеризуется вторым законом Фика:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial \tau_D} \right)_l = D \frac{\partial^2 C}{\partial l^2} \quad (\text{IX.5})$$

а для диффузии в трехмерном пространстве

$$\left(\frac{\partial C}{\partial \tau_D} \right)_l = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial l_x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial l_y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial l_z^2} \right) \quad (\text{IX.6})$$

Согласно закону Эйнштейна средний квадрат смещения частицы пропорционален времени диффузии τ_D :

$$\bar{l}^2 = 2D\tau_D \quad (\text{IX.7})$$

откуда видна размерность коэффициента диффузии: $[D] = [\text{длина}]^2 \cdot [\text{время}]^{-1}$. Коэффициент молекулярной диффузии пропорционален средней длине свободного пробега, а следовательно, обратно пропорционален давлению. Поэтому снижение давления должно ускорять диффузию.

При диффузии к твердым частицам перепад концентраций происходит в тонком пограничном слое, толщина которого зависит от гидродинамики потока и размера частиц. Скорость массопередачи описывается выражением

$$\Pi_D = \kappa_D \Delta C \quad (\text{IX.8})$$

где κ_D — коэффициент массопередачи (коэффициент массоотдачи, константа скорости диффузии [408]).

В отсутствие конвективного переноса

$$\kappa_D = D/l \quad (IX.9)$$

а при его наличии зависимость оказывается более сложной [602, 607], коэффициент массопередачи пропорционален коэффициенту диффузии в дробной степени [96]. Он имеет размерность [длина] \times [время] $^{-1}$ аналогично линейной скорости потока, от которой также зависит.

Тепловой поток рассматривается пропорциональным перепаду температур

$$P_q = \kappa_q \Delta T \quad (IX.10)$$

где κ_q — коэффициент теплопередачи (коэффициент теплоотдачи [408]).

б. Критерии переноса

Для характеристики гидродинамики конвективного потока, а также потоков диффузии и тепла используют различные безразмерные критерии. Критерий Рейнольдса характеризует движение потока жидкости или газа в зависимости от линейной скорости, определяющего линейного размера a , плотности ρ и вязкости η^* :

$$Re = \frac{U_l a \rho}{\eta^*} = \frac{U_l a}{\nu} \quad (IX.11)$$

где ν — кинематическая вязкость:

$$\nu = \eta^*/\rho \quad (IX.12)$$

При обтекании частиц критерий Re выражают также через их эффективный диаметр, относя его к сфере, поверхность которой равна диаметру этих частиц, и массовую скорость U_m [96]:

$$Re = U_m a / \nu \quad (IX.13)$$

Для обтекания зернистого слоя с долей свободного объема ϕ

$$Re = 4U_l \phi / \nu S'_v \quad (IX.14)$$

(S'_v — внешняя поверхность единицы объема слоя). Это выражение близко к предыдущему.

Однородное упорядоченное движение всех элементов потока с сохранением во времени в каждой точке некоторой данной линейной скорости характеризует ламинарный режим. В этом случае поток в его поперечном сечении может условно рассматриваться как неподвижная среда. Перенос элементов потока к омываемым им частицам твердого тела осуществляется в ламинарном режиме путем диффузии. Такому режиму соответствуют низкие значения Re , причем коэффициент массопередачи не должен зависеть от Re .

С повышением линейной скорости потока возрастает вероятность возникновения вихревых движений, чему способствует малая вязкость среды. Тогда возникает турбулентный режим, с неупорядоченным движением элементов потока, с нестационарно изменяющейся скоростью, с различной линейной скоростью в разных

частях потока и перемешиванием их. Диффузия к омываемым потоком частицам также осуществляется через пограничный слой, толщина которого существенно зависит от турбулизации потока. Турбулентный режим возникает при достаточно больших значениях Re , от которых уже зависит коэффициент массопередачи, $\kappa_D \sim Re^{0,6}$ [605]; область перехода при омывании зернистого материала достигается при значениях Re в пределах 40—350 (но в некоторых случаях может ощущаться и при $Re \approx 10$ [605]).

Отношение кинематической вязкости к коэффициенту диффузии и к коэффициенту температуропроводности κ_T выражает соответственно диффузионный и тепловой критерии Прандтля, характеризующие свойства данной среды

$$Pr_D = \nu/D \quad (IX.15)$$

(в зарубежной литературе теперь его называют критерием Шмидта) и

$$Pr_q = \nu/\kappa_T \quad (IX.16)$$

где

$$\kappa_T = \lambda/c_p \rho \quad (IX.17)$$

Критерии Прандтля для газов в обычных условиях имеют значения порядка единицы, а для жидкостей — на 2—3 порядка больше.

Для характеристики переноса массы и тепла в ламинарном потоке используют диффузионный и тепловой критерии Нуссельта:

$$Nu_D = \kappa_D a/D \quad (IX.18)$$

(его называют также критерием Шервуда Sh),

$$Nu_q = \kappa_q a/\lambda \quad (IX.19)$$

Турбулентный поток характеризуют критерием Стэнтона St (или, что то же самое, критерием Маргулиса Ma):

$$St_D = \kappa_D/U_l \quad (IX.20)$$

$$St_q = \kappa_q/U_l c_p \rho \quad (IX.21)$$

Как видно, эти критерии взаимосвязаны;

$$St = Nu (RePr)^{-1} \quad (IX.22)$$

Произведение критериев Рейнольдса и Прандтля характеризует соотношение конвективного и диффузионного потоков и выражается критерием Пекле:

$$Pe = RePr \quad (IX.23)$$

для переноса массы и тепла:

$$Pe_D = U_l a/D \quad (IX.24)$$

и

$$Pe_q = U_l a/\kappa_T \quad (IX.25)$$

причем критерий Пекле может характеризовать продольный или радиальный перенос в слое катализатора, чему соответствуют определенные значения коэффициентов переноса.

В ламинарном режиме критерий Нуссельта обычно сохраняет постоянство независимо от скорости потока и определяющих линейных размеров (т. е. не зависит от критериев Рейнольдса и Прандтля). Значение критерия Стэнтона мало изменяется в турбулентном режиме при варьировании этих величин (в силу зависимости коэффициентов κ_D и κ_q от линейной скорости потока).

В общем случае изменения критериев Нуссельта, а также Стэнтона в зависимости от гидродинамики потока и его физических свойств связаны с изменениями критериев Рейнольдса и Прандтля [408]:

$$Nu = f(Re, Pr) \quad (IX.26)$$

$$St = \psi(Re, Pr)$$

Обобщение большого экспериментального материала дало следующую эмпирическую зависимость [96]:

$$Nu_D Pr_D^{-1/3} = \frac{0,725 Re}{Re^{0,41} - 0,15} \quad (IX.27)$$

Принцип моделирования процессов переноса в геометрически подобных системах заключается (там, где это возможно) в сохранении значений указанных критериев при переходе от одних параметров и условий к другим [606].

Приведенные соотношения облегчают нахождение коэффициентов массо- и теплопередачи из равенств (IX.18)—(IX.21), если известны некоторые из взаимосвязанных критериев.

Для характеристики соотношений межфазного и внутрифазного переноса в слое гранул катализатора используются диффузионный и тепловой критерии Био:

$$Bi_D = \kappa_D a / D^* \quad (IX.28)$$

$$Bi_q = \kappa_q a / \lambda^* \quad (IX.29)$$

Здесь величины D^* и λ^* характеризуют внутрифазный перенос (в грануле катализатора). Во внешне-диффузионной области $Bi < 1$, причем стационарные концентрации исходных веществ c_j и продуктов реакции c'_j у внешней поверхности катализатора резко отличаются от концентраций в объеме:

$$c_j \ll C_j \quad (IX.30)$$

$$c'_j \gg C'_j \quad (IX.31)$$

причем в пределе

$$c_j \approx 0 \quad (IX.32)$$

в. Скорость процесса

Возникновение внешне-диффузионной области возможно как в открытых системах в условиях движущегося потока газа или жидкости при омывании ими частиц твердого катализатора, так и в закрытых системах при соприкосновении газа или жидкости в замкнутом объеме с твердым катализатором. Перепад концентраций $\Delta C_j = C_j - c_j$ и $\Delta C'_j = c'_j - C'_j$ возникает в некотором

пограничном диффузионном слое, толщина которого δ зависит от ряда факторов и в ламинарном потоке (при $Re \gg 1$) пропорциональна $a Re^{-0,5}$ [601]. Уменьшение толщины δ , увеличивая градиент концентраций, приводит к возрастанию скорости диффузии, этому, в частности, должна способствовать турбулизация потока и интенсивное перемешивание в закрытых системах. Поэтому все факторы, способствующие снижению толщины δ , будут вызывать увеличение скорости диффузии. Толщина δ может быть различной у разных частей поверхности частицы. Согласно Франк-Каменецкому [408] принимается, что все участки поверхности одинаково доступны диффузионному потоку и тогда условия его не зависят от протекания химической реакции на поверхности. Этот метод равнодоступной поверхности позволяет рассматривать одинаковую среднюю эффективную толщину диффузионного слоя. Использование метода равнодоступной поверхности возможно, если рассматривается реакция на внешней поверхности (строго говоря, без глубоких трещин и пор) в сосуде, размеры которого велики по сравнению с размерами катализатора.

Скорость реакции во внешне-диффузионной области может быть выражена скоростью диффузионного переноса к внешней поверхности с учетом неравенства (IX.30):

$$r' = r_D \approx \kappa_D S' C_i = \frac{Nu_D D}{a} S' C_i \quad (IX.33)$$

где S' — внешняя поверхность гранул катализатора.

При различии скоростей диффузии разных компонентов, очевидно, это выражение относится к наиболее медленно диффундирующему. Как видно, независимо от истинных кинетических закономерностей реакции скорость процесса здесь формально описывается уравнением первого порядка, константа скорости которого может быть рассчитана из значений диффузионных критериев. Для скорости превращения вещества в единице объема катализатора во внешне-диффузионной области Боресков [605] дает выражение:

$$r' = \frac{\xi D S'_v Re^{0,7} Pr^{0,33}}{a T} [P_j - (P_j)_e] \quad (IX.34)$$

где ξ — числовой множитель, зависящий от размерности данных величин; индекс e , по-прежнему, характеризует равновесное парциальное давление компонента j в случае обратимости реакции.

Оно эквивалентно уравнению [605]:

$$r' = \frac{\xi' D^{0,67} U_i^{0,67} (1 - \varphi)^{0,3}}{\nu^{0,37} T a_0} [P_j - (P_j)_e] \quad (IX.35)$$

где φ — доля свободного объема слоя катализатора; a_0 — приведенный размер частиц, выраженный через объем V_r и внешнюю поверхность гранулы S'_r :

$$a_0 = 4V_r/S'_r \quad (IX.36)$$

Как видно, скорость процесса во внешне-диффузионной области должна возрастать с увеличением линейной скорости потока и с уменьшением размеров гранул катализатора, причем необходимо учитывать в последнем случае также и возрастание гидравлического сопротивления слоя [605]. Как отмечает Слинько [608], во внешне-диффузионной области для снижения гидравлического сопротивления целесообразно применение гранул с наиболее обтекаемой формой (благоприятны размеры гранул 2—3 мм), регулярных насадок из хорошо обтекаемых тел, проволочных сеток, а в псевдооживленном слое максимальные значения коэффициента теплопередачи достигаются при размерах частиц около 0,1 мм.

Энергия активации реакции в этой области также формально будет определяться температурной зависимостью параметров переноса. Так как температурная зависимость коэффициента молекулярной диффузии мала, величина энергии активации во внешне-диффузионной области оказывается очень небольшой и даже близкой к нулю. В силу этого, при повышении температуры скорость реакции возрастает быстрее, чем скорость диффузии, а потому в области высоких температур более вероятна реализация внешне-диффузионной области при прочих равных условиях.

Таким образом, скорость процесса во внешне-диффузионной области зависит от значений коэффициента диффузии наиболее медленно диффундирующего вещества. Коэффициенты молекулярной диффузии (в см²/с) для газов имеют обычно порядок 10^{-1} — 10^{-2} , а для жидкостей — 10^{-5} — 10^{-6} .

В стационарном режиме должно выполняться уравнение баланса

$$\kappa_D S' (C_j - c_j) = r(c_j, c_j') \quad (\text{IX.37})$$

(при рассмотрении потока разных компонентов учитываются их стехиометрические соотношения), откуда, имея выражение скорости реакции в кинетической области, можно найти значения концентраций у поверхности катализатора во внешне-диффузионной области. Для обратимых реакций вследствие их быстрого протекания во внешне-диффузионной области концентрации у поверхности могут быть близки к равновесным [609]. Ввиду того, что в ходе реакции по мере возрастания степени превращения скорость ее снижается (причем особенно резко при торможении продуктами и при высоких порядках реакции [385]), диффузионное торможение может проявляться только на первых этапах. В таких случаях возможен сильный разогрев лобовых слоев катализатора в промышленном реакторе. Устранение вредного влияния перегрева может достигаться разбавлением последующих слоев катализатора. Это учитывалось, например, при моделировании процесса селективного гидрирования диметилэтилнитрилкарбинола (этап получения изопрена), для чего была рассчитана комбинированная модель трехслойного промышленного реактора

[610]. В силу указанных причин может оказаться выгодным поддержание первых слоев катализатора при более низких температурах.

г. Тепловые режимы

В соответствии с подобием процессов массо- и теплопередачи во внешне-диффузионной области возникает торможение переноса тепла между внешней поверхностью катализатора и объемом системы. Вследствие этого и могут появляться температурные перепады и разогрев катализатора, от которого тепло отводится недостаточно эффективно. Тепловой баланс в стационарном режиме выразится аналогично равенству (IX.37)

$$\kappa_q S' |(T' - T)| = Qr(c_j, c_j', T) \quad (\text{IX.38})$$

где T' и T — соответственно абсолютная температура в объеме системы и у внешней поверхности катализатора; Q — тепловой эффект реакции.

Из последних равенств следует

$$T = T' + \frac{\kappa_D Q}{\kappa_q} (C_j - c_j) \quad (\text{IX.39})$$

а кроме того, в отсутствие разогрева гранул катализатора, коэффициент теплопроводности которых λ^* , получается [608]:

$$\frac{T' - T}{T} \approx \pm \frac{RT}{E} \frac{\lambda^*}{\lambda} \text{Nu}_q^{-1} \quad (\text{IX.40})$$

Обычно критерий Нуссельта находится в пределах величин порядка единицы, теплопроводность гранул превышает таковую окружающей среды примерно в 10 раз, но отношение RT/E имеет значение 0,03—0,10, потому перепады температур могут быть значительными.

В уравнении (IX.38) правая часть представляет собой скорость тепловыделения благодаря экзотермической реакции, а левая часть — скорость теплоотвода. При прочих равных условиях осуществления данной реакции скорость теплоотвода возрастает с увеличением коэффициента теплопередачи и пропорциональна величине перепада температур между внешней поверхностью катализатора и окружающей средой. При изменении температуры скорость теплоотвода описывается прямой, наклон которой определяется коэффициентом теплопередачи. В соответствии с экспоненциальной зависимостью скорости реакции от температуры кривая тепловыделения имеет более сложную форму. Зависимость скорости теплоотвода и тепловыделения от температуры внешней поверхности катализатора представлена на рис. 16 [96, 609, 611].

На рис. 16а прямые, характеризующие теплоотвод при фиксированном тепловыделении, изменяют наклон при варьировании коэффициента теплопередачи и сдвигаются параллельно при изменении температуры окружения. Так как условием стационарности режима в данном аспекте является равенство скоростей тепловы-

деления и теплоотвода, очевидно оно будет достигаться в некоторых точках пересечения и касания описывающих их кривых. Прямые, характеризующие теплоотвод, отвечают температурам окружающей среды, соответственно T'_A, T'_B, \dots . При температуре T'_A имеет место пересечение в одной точке в низкотемпературной области. Эта точка характеризует устойчивый стационарный режим, соответствующий кинетической области реакции. Повышение температуры до T'_B позволяет получить устойчивый стационарный режим при низких температурах T_2 , также соответствующий кинетической области, а повышение температуры у поверхности катализатора приводит к скачкообразному переходу

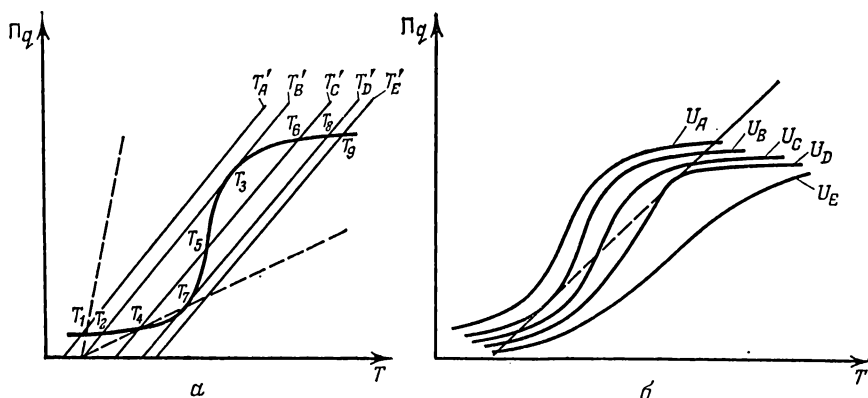


Рис. 16. Зависимость скорости теплоотвода (а) при фиксированном тепловыделении и тепловыделения (б) при фиксированном теплоотводе от температуры внешней поверхности катализатора.

в стационарный режим, соответствующий уже внешне-диффузионной области со значительным разогревом до температуры T_3 . Этот переход рассматривается как «воспламенение» реакции.

Далее, при температуре среды T'_C пересечение имеет место при низкой температуре у поверхности катализатора T_4 и в двух точках, соответствующих более высоким температурам T_5 и T_6 . Последняя также характеризует устойчивое стационарное протекание реакции во внешне-диффузионной области с соответствующим разогревом до T_6 ; температуре T_5 отвечает неустойчивый режим, который не реализуется, потому что при небольших температурных возмущениях равновесие между тепловыделением и теплоотводом нарушается. Действительно, незначительное превышение температуры над T_5 вызовет резкое повышение тепловыделения, большее, чем теплоотвод. Поэтому произойдет быстрый скачок температуры до ближайшего для T'_C устойчивого состояния при температуре T_6 . С другой стороны, незначительное снижение температуры в точке T_5 приведет к тому, что скорость тепловыделения уменьшится больше, чем скорость теплоотвода,

а потому произойдет дальнейшее снижение температуры до T'_C , соответствующей точке T_4 . Следовательно, из трех возможных режимов здесь устойчивы только два, соответствующие реакции в кинетической и внешне-диффузионной областях.

Далее, при температуре T'_D имеют место два аналогичных предельным стационарных режима, а при более высоких температурах реализуется только внешне-диффузионная область, так как нет стационарных точек при низких температурах, превышающих T_7 . Затем происходит уже только медленное повышение температуры у поверхности катализатора, соответствующей возрастанию температуры среды большей, чем T'_E .

Аналогичные эффекты воспроизводятся в обратном порядке при снижении температуры. Переход от температуры T'_E до T'_B вызывает снижение температуры стационарных режимов от T_9 до T_3 . Дальнейшее снижение температуры от T'_B уже не позволяет получить стационарный режим во внешне-диффузионной области, а потому происходит скачкообразный переход к режиму при температуре T_2 . Этот спад соответствует «потуханию» реакции с возникновением стационарного режима в кинетической области с дальнейшим уже только медленным снижением температуры. Область T_5 — T_7 при температурных переходах в обоих направлениях остается нереализуемой; в интервале температур среды T'_B — T'_D в каждой точке имеют место два стационарных температурных режима соответственно для кинетической и внешне-диффузионной областей. При всех таких изменениях существенно, чтобы возмущения накладывались достаточно медленно, без резких нарушений стационарности. Аналогичные изменения могут быть прослежены и при изменениях кривых тепловыделения (например, за счет варьирования степени превращения).

На рис. 166 показаны изменения скорости тепловыделения вследствие возрастания скорости потока от U_A до U_E при фиксированной скорости теплоотвода по Арису [96]. При малых скоростях потока (длительном времени контакта с катализатором) стационарный режим достигается здесь только во внешне-диффузионной области. При увеличении скорости потока реализуются стационарные режимы в обеих областях, а при достаточно больших скоростях — уже только в кинетической области. Однако при этом степени превращения и скорость реакции малы, и может возникнуть «потухание» реакции, когда ее тепловыделение недостаточно для нагревания исходных компонентов до температуры, обеспечивающей достаточно высокие степени превращения.

Таким образом, вопросы теплопереноса имеют важное значение для осуществления стационарных режимов во внешне-диффузионной области и переходов в кинетическую область. Теория тепловых режимов экзотермических гетерогенных реакций была развита Франк-Каменецким [408], а также Бубеном [612]. Анализ пределов воспламенения и потухания в таких реакциях при взаимопереходах кинетической и внешне-диффузионной областей

позволил использовать эти переходы для изучения кинетических закономерностей (что было уже упомянуто при обсуждении нестационарных процессов [581—583], см. также [613, 614]).

д. Влияние различных факторов

Изложенное позволяет резюмировать влияние различных факторов на скорость процесса во внешне-диффузионной области.

1. *Температурная зависимость.* Скорость процесса во внешне-диффузионной области лишь слабо зависит от температуры. Обычно $r \sim T$ (с учетом зависимости от температуры коэффициента диффузии и других величин, входящих в выражение скорости массопереноса) [605]. Повышение температуры способствует переходу во внешне-диффузионную, а снижение — в кинетическую область. Так, реакция глубокого окисления микропримесей бензола на алюмоплатиновом катализаторе выше 300—350 °С, несмотря на интенсивное перемешивание системы в безградиентном реакторе, переходит во внешне-диффузионную область [57].

2. *Температурный режим.* Вследствие торможения теплопередачи во внешне-диффузионной области стационарные разогревы катализатора могут быть очень велики, достигая, например, 800 °С для окисления аммиака. Такой разогрев оказывается достаточным для возникновения стационарного автотермического режима процесса.

3. *Влияние давления.* Вследствие антибатной зависимости коэффициента диффузии от давления с уменьшением последнего скорость диффузии возрастает, благодаря чему и увеличивается скорость процесса во внешне-диффузионной области. При этом, однако, изменение давления влияет и на другие параметры — на линейную скорость потока, и зависимость от давления оказывается более сложной.

4. *Изменение скорости потока.* Увеличение скорости потока повышает скорость массопереноса и соответственно скорость процесса, способствуя выходу из внешне-диффузионной области. Так, при окислении водорода на алюмоплатиновом катализаторе в интервале температур 94—180 °С зависимость скорости процесса от линейной скорости потока проявляется лишь при малых скоростях и уже при достижении значений числа Рейнольдса $Re = 0,27$ имеет место выход из внешне-диффузионной области [617].

5. *Увеличение интенсивности перемешивания.* Возрастание его, способствуя турбулизации системы, снижает толщину диффузионного пограничного слоя и при достаточном перемешивании приводит к выходу из внешне-диффузионной области. Так, реакция жидкофазного дегидрирования изопропанола на никеле переходит в кинетическую область лишь при очень интенсивной турбулизации системы [618] (более 60 оборотов в секунду мешалки или 4—5 качаний в секунду аппарата для встряхивания), как и реакция дегидрирования циклогексанола на медь-хромитном катализаторе [619].

6. *Изменения размеров гранул катализатора.* Как показывают приведенные выше выражения, скорость процесса во внешне-диффузионной области возрастает при уменьшении размеров гранул.

7. *Изменение пористости катализатора.* Этот фактор не должен влиять на скорость процесса во внешне-диффузионной области, хотя снижение пористости, уменьшая общую величину поверхности катализатора и скорости реакции, в принципе, могло бы приближать систему к выходу из этой области (на практике обычно процесс реализуется во внешне-диффузионной области на непористых катализаторах, например на платиновых сетках).

8. *Изменение скорости процесса.* При переходе во внешне-диффузионную область скорость процесса снижается за счет торможения его транспортом компонентов. Так, скорость окисления аммиака может уменьшаться на 99%, окисления сернистого газа — на 2,5—47%, некоторых реакций гидрирования — на 2—9% [605]. Увеличение активности катализатора в этой области не должно сказываться на скорости процесса, а снижение активности способствует переходу в кинетическую область. Увеличение активности катализатора во внешне-диффузионной области не должно существенно влиять на скорость процесса, уменьшение количества катализатора в случае реакций в жидкой фазе приводит к выходу в кинетическую область, как это наблюдалось, например, для дегидрирования изопропилового спирта [618].

9. *Изменения селективности.* Переход во внешне-диффузионную область может существенно влиять на селективность процесса. Так, при осуществлении реакции по последовательной схеме торможение транспорта целевого продукта может способствовать более длительному пребыванию его у поверхности и благоприятствовать дальнейшим побочным превращениям. Если же целевым является конечный продукт, то торможение отвода промежуточных продуктов будет способствовать их дальнейшим превращениям, с повышением селективности. Аналогично, при параллельной схеме, избирательное торможение отвода какого-либо из продуктов (если он влияет на скорость данной реакции) может изменять селективность по сравнению с кинетической областью.

10. *Влияние отравления и спекания катализатора.* Эти факторы не будут оказывать влияния на скорость процесса во внешне-диффузионной области до тех пор, пока скорость реакции не снизится до уровня, достаточного для перехода в кинетическую область. Во внешне-диффузионной области возможность отравления катализатора побочными или принимающими участие в реакции веществами может уменьшаться благодаря снижению концентрации этих веществ у поверхности с быстрым превращением на ней (например, при очистке от кислорода, отравляющего в больших концентрациях применяемый для этой цели катализатор [615]).

Таким образом, переходу из внешне-диффузионной в кинетическую область должны способствовать снижение температуры процесса, увеличение линейной скорости или интенсивности перемешивания, снижение давления, уменьшение размеров гранул катализатора и его активности.

Ряд окислительных процессов в газовой фазе при высоких температурах реализуется с внешне-диффузионным торможением, как и некоторые процессы жидкофазного гидрирования [616]. Осуществление процессов во внешне-диффузионной области может оказаться выгодным вследствие возникновения устойчивых температурных режимов по слою катализатора с автотермичностью реакции, позволяющей также повысить селективность благодаря выводу продуктов сразу в холодную часть, а также уменьшения опасности отравления катализатора и влияния снижения его активности.

Изучение закономерностей процесса во внешне-диффузионной области, хотя и не позволяет непосредственно получить информацию о кинетике реакции, однако исследования пределов воспламенения и потухания (т. е. переходов из одной области в другую) дают возможность нахождения кинетических уравнений, как это было показано в работах [581, 582].

Кроме того, исследования реакций во внешне-диффузионных режимах позволяют получить важные сведения о закономерностях процессов переноса.

3. ВНУТРЕННЕ-ДИФФУЗИОННАЯ ОБЛАСТЬ

а. Пористая структура катализаторов

Большинство гетерогенных каталитических реакций осуществляется на пористых катализаторах. Поэтому проблемы переноса массы и тепла в слое катализатора внутри гранул, в их порах, при практической реализации процессов и исследовании кинетических закономерностей часто выходят на первый план.

Внутренняя поверхность гранулы катализатора складывается из пронизывающих ее пор и капилляров, образуемых неплотным прилеганием кристаллитов, различными нарушениями структуры при предварительной обработке, введением микропримесей и за счет воздействия каких-либо других факторов. Внутренняя поверхность катализатора может составлять до 99% его общей поверхности, а потому степень участия внутренней поверхности в процессе в значительной мере определяет наблюдаемую каталитическую активность (если реакция не реализуется во внешне-диффузионной области).

Поскольку внутренняя поверхность становится доступной компонентам реакции благодаря диффузии, последняя не тормозит процесс только, если скорость ее оказывается не меньшей, чем скорость всех других этапов. Скорость и закономерности диффу-

зии в порах, как и переход во внутренне-диффузионную область, определяются спецификой пористой структуры катализатора и условиями процесса.

Размеры пор могут изменяться в широких пределах — от 0,3—1 нм в цеолитах до тысяч нанометров в широкопористых системах, причем гранула катализатора обычных размеров содержит до 10^{14} более мелких частиц. При анализе закономерностей реакций в пористых гранулах исходят из разных моделей их пористой структуры [252], описанных ниже.

1. Квазигомогенная («диффузионная») модель рассматривает гранулу катализатора как однородную среду, в которой происходит химическое превращение с заданной скоростью (отнесенной к единице объема гранулы) с переносом вещества, характеризуемым некоторым эффективным коэффициентом диффузии D^* . Пористость частиц здесь фактически принимается во внимание лишь косвенно — по значениям D^* .

2. Капиллярная модель, предполагающая, что гранула состоит из набора цилиндрических капилляров с некоторым заданным радиусом. Анализируется скорость переноса по длине капилляра, что позволяет составить уравнение баланса для всей гранулы. Здесь эффективный коэффициент диффузии характеризует поток не во всем объеме гранулы, а в отдельном капилляре. Объем N пор (пористость) гранулы радиусом R_n выразится равенством

$$V_n = \pi R_n^2 N \xi \quad (\text{IX.41})$$

где ξ — коэффициент извилистости, равный длине капилляра, отнесенной к кратчайшему расстоянию между его концами.

Внутренняя поверхность гранулы находится из выражения

$$S_r = 2\pi R_n N \xi \quad (\text{IX.42})$$

откуда

$$R_n = \frac{2V_n}{S_r} \quad (\text{IX.43})$$

3. Глобулярная модель, трактующая гранулу как совокупность частиц одинаковых размеров. Размеры пор рассчитываются из диаметра таких частиц в местах наиболее близкого соприкосновения. Радиус пор рассчитывается из соотношения

$$R_n \approx \gamma \frac{V_n}{S_r} \quad (\text{IX.44})$$

где $\gamma \approx 1,4$ [252].

4. Полидисперсная модель, допускающая, что гранула является совокупностью частиц, образующих капилляры разных размеров. Здесь наибольшее значение имеют бидисперсные структуры, содержащие микро- и макропоры в виде узких каналов, примыкающих к широким капиллярам, пронизывающим гранулу.

Поверхность гранулы выразится через объем микропор V'_i (отнесенный к объему гранулы) [252]:

$$S_r = \frac{3(1 - V'_i)}{R_i} \quad (IX.45)$$

(R_i — радиус микропор), а суммарная поверхность макропор — соответственно

$$S_m = \frac{3(1 - V'_m)}{R_m} \quad (IX.46)$$

Для перехода к коэффициентам, используемым в расчетах для квазигомогенной и капиллярной моделей, вводится коэффициент проницаемости Π [252]:

$$\Pi = \frac{V'_n f}{\xi \chi} \quad (IX.47)$$

где V'_n — объем пор, отнесенный к единице объема гранулы; f — фактор формы, имеющий значения 0,5—0,7; χ — коэффициент шероховатости, по грубой оценке $\chi \approx 1,5$ —2,0; $\xi \approx 1,4$ —2,0.

По другим данным значения коэффициента извилистости равны 2,5 (алюмохромовый катализатор) — 7,5 (промышленный катализатор синтеза метанола) и даже 10—16 (серебро-кальциевый сплав) [559]. Наиболее точно из этих величин определяется V'_n , поэтому

$$\Pi = \Pi' V'_n \quad (IX.48)$$

где Π' — «частный» коэффициент проницаемости, зависящий только от структуры пор.

Значения коэффициентов проницаемости находятся из расчетов коэффициентов диффузии при сопоставлении их с опытными значениями. Например, для реакции дегидрирования циклогексанола в циклогексанон на медномagneмном катализаторе найдено $\Pi = 0,24$ [620]; для синтеза аммиака на разных катализаторах — от 0,07 до 0,30; для окисления нафталина — 0,02—0,04; окисления метанола — 0,09; конверсии окиси углерода водяным паром — от 0,04 до 0,20; для окисления этилена на бидисперсном серебряном катализаторе — до 0,52 [252].

б. Перенос в гранулах и фактор эффективности

В кинетической области скорости некоторых или всех стадий процесса должны быть меньше, чем скорость массопереноса в порах катализатора, здесь внутренняя диффузия «подстраивается» к реакции в стационарном режиме. Во внутренне-диффузионной области ни одна из химических стадий процесса не может иметь меньшую скорость, чем скорость диффузии в порах, к которой в стационарном режиме должна «подстраиваться» реакция. Это означает, что возникающий перепад концентраций в порах относительно исходных веществ на внешней поверхности и внутри гранулы, как и отводимых к внешней поверхности продуктов,

окажется устойчивым в стационарном режиме, определяя суммарный результат быстро протекающих адсорбции, химического превращения и десорбции.

Таким образом, торможение процесса за счет внутренней диффузии должно быть обусловлено наличием перепада концентраций между внешней (c) и внутренней поверхностью гранулы (c^*) для исходных веществ

$$c_i \gg c_i^* \quad (IX.49)$$

и продуктов реакции

$$c_j^* \gg c_j' \quad (IX.50)$$

(достаточно выполнения этих неравенств для какого-либо одного из компонентов реакции). При этом, так как в данном случае объемные концентрации C и концентрации у поверхности c должны быть равны, в отсутствие диффузионного торможения концентрации в объеме гранулы на расстоянии от центра, равном ее радиусу, выразятся [621]:

$$c_r^* = \frac{V_n}{V_r} c \approx \frac{V_n}{V_r} C \quad (IX.51)$$

При сильном диффузионном торможении концентрации исходных веществ в центре гранулы практически равны нулю или становятся равновесными (превращение успевает произойти по пути к центру).

Одним из основных факторов, определяющих скорость и характер движения в порах катализатора является их размер. Так как скорость свободного движения молекул газа может достигать 1000 м/с, торможение их движения в порах должно быть связано с соударениями между собой и со стенками пор. Преобладание того или другого случая зависит от соотношения размеров пор и средней длины свободного пробега $\bar{\lambda}$ в данных условиях. Если длина свободного пробега меньше диаметра пор, то диффузионное торможение происходит главным образом за счет соударений молекул между собой. Оно может рассматриваться по своему характеру близким к обычной молекулярной диффузии.

При длине свободного пробега, превышающей диаметр пор, вероятность соударений молекул с ними окажется значительно большей, чем между собой, и торможение будет определяться такими многократными столкновениями. Здесь коэффициент диффузии уже должен зависеть и от размеров пор. Таким образом, характер диффузии в порах зависит от соотношения $\bar{R}_n/\bar{\lambda}$, определяющего области молекулярной и кнудсеновской диффузии, когда соответственно

$$\frac{2\bar{R}_n}{\bar{\lambda}} > 1 \quad (IX.52)$$

и

$$\frac{2\bar{R}_n}{\bar{\lambda}} < 1 \quad (IX.53)$$

Так как величина $\bar{\lambda}$ зависит от условий процесса, особенно от давления, значительное изменение его может переводить процесс из одной области внутренней диффузии к другой.

Так, при атмосферном давлении обычно $\bar{\lambda} = 10^{-5}$ см, поэтому для широкопористого катализатора, размеры пор которого составляют примерно 1000 нм, должен реализоваться режим молекулярной диффузии. В тонких порах, размеры которых менее 100 нм, осуществится режим кнудсеновской диффузии. При стократном уменьшении давления $\bar{\lambda} = 10^{-3}$ см и во всех порах диффузия соответствует кнудсеновскому режиму, тогда как стократное увеличение приведет к $\bar{\lambda} = 10^{-7}$ см с реализацией во всех порах, кроме очень тонкопористых систем, молекулярной диффузии. Значения коэффициентов диффузии в обеих областях могут существенно различаться, в кнудсеновской области D^* меньше, чем в области молекулярной диффузии.

Рассматривается также переходная область между молекулярной и кнудсеновской диффузией при размерах пор, сравнимых с длиной свободного пробега [559]. В этой области диффузионный поток выражается как скорость молекулярной диффузии, но эффективный коэффициент диффузии зависит от коэффициентов обоих видов диффузии.

Вследствие торможения массопереноса в порах при протекании реакции во внутренне-диффузионной области в катализе участвует не вся внутренняя поверхность гранул (как в кинетической области), а только ее часть. Снижение наблюдаемой скорости процесса r^* по сравнению со значением ее в кинетической области характеризует фактор эффективности:

$$\eta = \frac{r^*}{r} \quad (\text{IX.54})$$

Эту величину называют также степенью использования поверхности, однако, поскольку она формально может превышать единицу (вследствие перегревов гранул [559, 611, 622]), такое название представляется менее удачным. Величина $\eta > 1$ может иметь место и по другим причинам — вследствие внутренне-диффузионного торможения подвода исходного вещества, если с уменьшением его концентрации скорость процесса возрастает, см., например, [671].

Значения фактора эффективности оказываются весьма различными в зависимости от данной системы, пористости и активности катализатора и условий процесса. Для гранул катализатора в неизотермических условиях реакции с большим выделением тепла и высокой энергией активации расчетная величина η может превысить 100 [622]. Для окисления аммиака на неплатиновых катализаторах расчет приводит к $\eta = 0,015$ [605], для синтеза аммиака $\eta = 0,3-0,6$ [252] (с уменьшением по мере укрупнения гранул катализатора), для окисления метанола величина η по

мере возрастания степени превращения на крупных гранулах катализатора снижается от 0,6 до 0,4, но при уменьшении температуры достигает 0,8 [252]. Глубокое окисление малых количеств бензола на алюмоплатиновом катализаторе ниже 250 °С переходит во внутренне-диффузионную область [57], характеризующую значением η до 0,45 [623].

Рис. 17 иллюстрирует зависимость скорости окисления сернистого газа от размеров гранул промышленного катализатора по данным [624]. Там же представлены величины η в зависимости

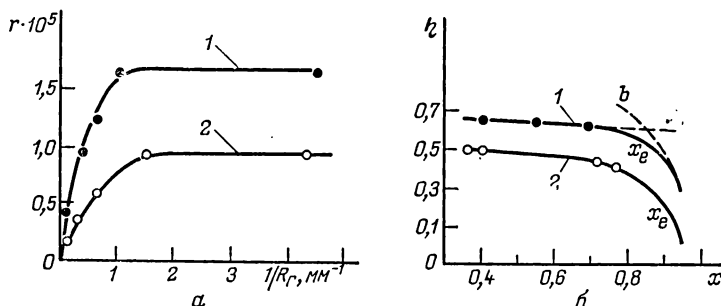


Рис. 17. Зависимости скорости окисления сернистого газа от размеров гранул катализатора (а) при степенях превращения x : 1—0,5; 2—0,7 и фактора эффективности η от степени превращения (б) [624] при температурах: 1—485° С; 2—522° С. Пунктирная кривая b — для обратной реакции.

от степени превращения. Как видно, они сохраняют приблизительно постоянное значение при разных степенях превращения, снижаясь в области, близкой к равновесию. Отличие η от единицы при равновесии не тривиально, и этот вопрос вызвал дискуссию (см. [624], с. 214), в ходе которой было указано, что и для синтеза аммиака и конверсии окиси углерода наблюдается аналогичное явление. Характер изменений величин η в ходе реакции зависит от ее кинетических закономерностей; для реакции 1-го порядка η не зависит от степени превращения [605, 626]. Подробные данные о величинах η для разных процессов и катализаторов приведены в монографии [559].

Для слоя объемом V_c , состоящего из гранул разных размеров, коэффициент эффективности может быть выражен суммой для каждого из них

$$\eta = \eta_1 \frac{(V_r)_1}{V_c} + \eta_2 \frac{(V_r)_2}{V_c} + \dots \quad (\text{IX.55})$$

где $(V_r)_1, (V_r)_2, \dots$ — суммарные объемы гранул каждого размера [559].

Изменения фактора эффективности связываются с изменениями безразмерного параметра [627, 628, 630]:

$$\Phi = 3 \frac{V_r}{S_r} \sqrt{\frac{r}{D^* c}} \quad (\text{IX.56})$$

величина которого указывает на степень диффузионного торможения. Зависимости η от Φ табулируются для простых и сложных реакций и даются в виде графиков для реакций с разными кинетическими законами. Малые значения Φ (до $\sim 0,5$) указывают на незначительность диффузионного торможения и близость фактора эффективности к единице, высокие значения Φ соответствуют малым значениям η .

Эффективная глубина проникновения реакции H в гранулу выразится [408, 627]

$$H = \gamma \sqrt{\frac{D^* c}{r}} \quad (IX.57)$$

(γ — множитель порядка единицы). Как видно, чем меньше скорость реакций, тем на большей глубине она локализуется.

Для бидисперсных структур расчеты коэффициента эффективности были проведены Монтарналем [629] с учетом вклада макро- и микропор только для реакции 1-го порядка, но с возможностью использовать их и для реакции n -ного порядка. Анализ и расчеты факторов эффективности для общего случая и конкретных реакций проведены в многочисленных работах, в том числе и в последнее время, например [631, 632].

в. Выражения скорости реакции

Для перехода к скорости реакции во внутренне-диффузионной области составляется уравнение баланса потока вещества в порах (в каждой точке пространства) и расходования его за счет реакции:

$$D^* S' \frac{d^2 c}{dr^2} - r(c) = 0 \quad (IX.58)$$

Интегрирование этого уравнения по радиусу от внешней поверхности до центра гранулы позволяет получить выражение наблюдаемой скорости реакции в данной области:

$$r^* = S' \sqrt{2 \int_{c_f}^{c_l} r D^* dc_f} \quad (IX.59)$$

или для обратимых реакций

$$r^* = S' \sqrt{2 \int_{(c_f)_e}^{c_f} r D^* dc_f} \quad (IX.60)$$

Для реакции, описываемой в кинетической области уравнением

$$r = kc^n \quad (IX.61)$$

получается с помощью (IX.59), что во внутренне-диффузионной области

$$r^* = \gamma S' \sqrt{D^* k c} \frac{n+1}{2} \quad (\text{IX.62})$$

где γ — числовой множитель, который в случае молекулярной диффузии также может зависеть от c .

Следовательно, в отличие от внешне-диффузионной области скорость процесса во внутренне-диффузионной области зависит от исходного уравнения в кинетической области. Так, скорость глубокого окисления бензола на алюмоплатиновом катализаторе в кинетической области описывается уравнением (в избытке кислорода) [57]:

$$r = k \frac{P_1}{(1 + k'P_1)^n} \quad (\text{IX.63})$$

($n = 2$), а во внутренне-диффузионной области интегрирование этого уравнения по радиусу гранулы катализатора приводит к выражению:

$$r^* = k^* [\ln(1 + k'P_1) - 1 + (1 + k'P_1)^{-1}]^{0.5} \quad (\text{IX.64})$$

где постоянная k^* зависит от D^* и S' .

При $n = 1$ форма уравнения (IX.63) сохраняется и во внутренне-диффузионной области [636], рассмотрение уравнений подобного типа см. [633].

Для реакции, идущей с торможением ее продуктом:

$$r = \vec{k} \frac{c^{n_1}}{(c')^{n_2}} - \overleftarrow{k} \frac{(c')^{n_3}}{c^{n_4}} \quad (\text{IX.65})$$

диффузионное торможение проявляется особенно заметно в начале процесса в отсутствие значительных концентраций образующегося продукта. Тогда скорость процесса во внутренне-диффузионной области выражается уравнением [637]

$$r^* = \frac{\sqrt{2kD^*} P^{\frac{n_1-1}{2}}}{1-n_2} [(c')_e^{1-n_2} - (c')^{1-n_2}]^{0.5} \quad (\text{IX.66})$$

Если $n_2 = 1$, то [621, 637]

$$r^* = \sqrt{2kD^*} P^{\frac{n_1-1}{2}} \ln^{0.5} \frac{c'_e}{c'} \quad (\text{IX.67})$$

(это уравнение справедливо для синтеза аммиака).

Кинетические уравнения

$$r = \frac{\vec{k}}{c'} - \overleftarrow{k} \quad (\text{IX.68})$$

$$r = (\vec{k}/c') - \overleftarrow{k} c' \quad (\text{IX.69})$$

во внутренне-диффузионной области переходят соответственно в уравнения [621]:

$$r^* = S' \sqrt{2\vec{k}D^*} \left[\ln \frac{c'_e}{c'} - \left(1 - \frac{c'}{c'_e} \right) \right]^{0,5} \quad (\text{IX.70})$$

$$r^* = S' \sqrt{\vec{k}D^*} \left[\left(\frac{c'}{c'_e} \right)^2 - \ln \left(\frac{c'}{c'_e} \right)^2 - 1 \right]^{0,5} \quad (\text{IX.71})$$

Шнейдер и Мичка отмечают [633], что влияние диффузии в обратимых реакциях проявляется сильнее, чем в соответствующих необратимых. Боресков и Слинько [638] показали, что даже если обратимая реакция в кинетической области описывается уравнением (II.80), она в общем случае не может быть представлена во внутренне-диффузионной области разностью выражений скорости процесса в прямом и обратном направлениях. Действительно, в результате интегрирования тогда получается

$$r^* = k^* [\varphi^*(c_j) - \varphi^*(c_j)_e]^{0,5} \quad (\text{IX.72})$$

где $\varphi^*(c_j)$ — некоторая функция от концентрации и $k^* = [2\vec{k}D^*(S')^2]^{0,5}$.

Лишь для реакции 1-го порядка в прямом и обратном направлениях получается выражение, которое может быть разбито на два слагаемых. Таким образом, кинетические уравнения во внутренне-диффузионной области отличны от уравнений скорости химического превращения «в чистом виде», соответствующих кинетической области, но сохраняют свою специфику и многообразие.

г. Вынужденный диффузионный поток

Перенос вещества в гранулах катализатора в принципе может осложняться наложением дополнительного потока, вызванного перепадом давления на входе и выходе из пор (ламинарный поток Пуазейля), изменением объема в ходе реакции и неодинаковыми коэффициентами диффузии разных компонентов (стефановский поток). При рассмотрении этих факторов [252, 408, 625, 630, 639] отмечается необходимость учета их влияния на величины коэффициентов диффузии и коэффициентов эффективности. Учет таких факторов, как и влияния стехиометрических соотношений при различиях коэффициентов диффузии («диффузионная стехиометрия»), необходим для суждений о точности и чувствительности к ним результатов расчетов. Оценка, данная в работе [625], показывает, что в рассмотренных случаях поправка, учитывающая влияние этих факторов, весьма невелика, но в принципе может быть достаточно заметной. Поэтому необходимо принимать во внимание возможности воздействия этих факторов с анализом получаемых величин.

д. Эффекты теплопереноса

Боресков рассмотрел влияние переноса тепла в гранулах катализатора в ходе процесса на их перегрев, описав его выражением [605]

$$T_{\text{п}} - T_{\text{ц}} = \Delta T \frac{(P_i)_{\text{п}} - (P_i)_{\text{ц}}}{P} \frac{D^*}{\lambda_T^*} \quad (\text{IX.73})$$

где индексы «п» и «ц» относятся к внешней поверхности и центру гранулы; ΔT — теоретический разогрев при полном превращении без отвода тепла; λ_T^* — коэффициент температуропроводности, $\lambda_T^* = \lambda^*/c_p$; c_p — теплоемкость.

Аналогичным образом, максимальный разогрев в безразмерной форме выражен равенством [252]:

$$\Delta q = \frac{D^* Q c_{\text{п}}}{c_p \lambda_T^*} \frac{E}{RT^2} \quad (\text{IX.74})$$

причем изменение температуры по грануле характеризуется безразмерной величиной

$$\theta = \frac{(T - T_{\text{п}}) E}{RT_{\text{п}}^2} \quad (\text{IX.75})$$

а Δq связана с адиабатическим разогревом $\Delta \Theta_a$:

$$\Delta q = \frac{D^*}{\lambda_T^*} \Delta \Theta_a \quad (\text{IX.76})$$

$$\Delta \Theta_a = \frac{Q c_{\text{п}}}{c_p} \frac{E}{RT^2} \quad (\text{IX.77})$$

Из этих выражений следует, что так как отношение D^*/λ_T^* мало (обычно в пределах 0,01—0,1), перегревы гранул катализатора (или снижение температуры в эндотермических реакциях за счет диффузионного торможения) незначительны и могут не приниматься во внимание [252, 605, 640]. Анализ взаимосвязи изменений параметра Φ с величинами разогрева показывает, что при $|\Delta q| < 1$ изменения за счет неизотермичности не превышают 25%, а при $|\Delta q| < 0,5$ — не более 10%. Оценка [252] показывает, что для промышленных процессов синтеза аммиака, окисления метанола, сернистого газа, конверсии окиси углерода водяным паром, а также синтеза высших спиртов величина Δq составляет 0,1—0,4, т. е. разогрев гранул, действительно, может не учитываться. Для процессов конверсии метана, синтеза винилхлорида, окисления этилена и водорода, гидрирования этилена и дегидрирования бутилена величины $|\Delta q|$ достигают 1—16, а следовательно, должны приниматься во внимание.

е. Влияние внутренне-диффузионных факторов на скорость процессов

1. *Температурная зависимость.* Форма кинетических уравнений во внутренне-диффузионной области указывает на более слабую температурную зависимость, чем в кинетической области. Как

видно из приведенных уравнений, константа скорости в большинстве случаев входит в них в половинной степени. В отсутствие температурной зависимости других величин это означает, что

$$E^* = 0,5E \quad (\text{IX.78})$$

где E^* — энергия активации во внутренне-диффузионной области.

Учет температурной зависимости коэффициента диффузии может несколько повысить эту величину. Однако в ряде случаев при сильном диффузионном торможении возможны существенные отклонения от этого соотношения, как показали Шнейдер и Мичка [655] для реакции, описываемой кинетическим уравнением типа Лэнгмюра—Гиншельвуда. Были проанализированы возможные отклонения за счет неизотермичности гранул и других причин и найдено, что при малых значениях λ^* величины E^* приближаются к $0,3E$, а с повышением λ^* — к $0,5E$. Для иллюстрации авторы указывают на литературные данные по гидрированию этилена во внутренне-диффузионной области, где $E^* < 0,5E$.

2. Температурный режим. Как указывалось выше, в большинстве случаев перегревы катализатора во внутренне-диффузионной области незначительны, хотя следует их оценивать. Возможная неизотермичность гранул при достаточно больших тепловых эффектах и высоких значениях энергии активации будет приводить к компенсации торможения скорости реакции и ее кажущемуся повышению так, что формально фактор эффективности может превышать единицу.

При малых перегревах гранул и меньших значениях энергии активации температурный режим процесса в этой области должен быть более устойчив, чем в кинетической области. Повышение температуры реакции должно способствовать ее переходу во внутренне-диффузионную область (как и во внешне-диффузионную) вследствие более слабой температурной зависимости скорости диффузии.

3. Влияние давления. Повышение давления, хотя и способствует переходу от кнудсеновской диффузии к молекулярной, должно, с другой стороны, снижать коэффициент молекулярной диффузии. Характер влияния давления зависит также от формы кинетического уравнения в диффузионной области. Поэтому суммарное влияние давления может быть различным.

4. Изменения скорости потока. Повышение скорости потока, как правило, увеличивает скорость реакции, снижая степень превращения [385]. При этом в соответствии с равенством (IX.57) уменьшается глубина проникновения реакции, а следовательно, «углубляется» диффузионная область. Последнее видно и из данной Пшежецким [637] зависимости (при фиксированной степени превращения) для глубины проникновения диффузионного торможения:

$$H^* \sim \frac{U_l P R_r^2}{D^*} \quad (\text{IX.79})$$

Поэтому уменьшение скорости потока способствует выходу из диффузионной области.

5. *Изменения размеров гранул.* Во внутренне-диффузионной области в катализе участвует лишь слой небольшой глубины. Поэтому уменьшение размеров гранул должно приводить к возрастанию доли работающей поверхности, так что при достаточном дроблении вся внутренняя поверхность гранулы окажется участвующей в катализе и реакция перейдет в кинетическую область. Такое влияние размеров гранул видно и из соотношения (IX.79), поскольку глубина работающего слоя зависит от квадрата радиуса гранулы.

6. *Изменения пористости.* Увеличение среднего радиуса пор ведет к возрастанию эффективного коэффициента диффузии в кнудсеновской области и фактора эффективности в области молекулярной диффузии благодаря увеличению доли поверхности, участвующей в катализе. Поэтому скорость процесса тогда должна возрастать.

7. *Изменение активности катализатора и его количества.* При повышении активности катализатора скорость процесса возрастает пропорционально увеличению $k^{0.5}$, а производительность гранулы — пропорционально увеличению доли участвующей в катализе поверхности (в кинетической области производительность пропорциональна объему гранулы). Скорость процесса повышается симбатно увеличению количества катализатора, также пропорционально возрастанию константы $k^{0.5}$ и S' .

8. *Изменения скорости реакции.* При переходе во внутренне-диффузионную область наблюдаемая скорость процесса снижается вследствие участия в катализе лишь небольшой доли внутренней поверхности и подстраивания скорости реакции к скорости переноса в порах. Как указывает Ройтер [652], с повышением порядка реакции влияние внутренне-диффузионных факторов возрастает. Однако чем больше порядок реакции, тем резче снижается ее скорость в ходе процесса [385], поэтому становится более вероятным выход из диффузионной области при больших степенях превращения, как и при торможении продуктом реакции. Влияние диффузии проявляется и в таких простых реакциях, как изотопный обмен и пара-орто-конверсия водорода [634, 635, 645, 672].

9. *Изменения селективности.* Влияние внутренне-диффузионного торможения на селективность процесса в соответствии с ее выражением (VI.18) зависит как от характера изменений скорости реакции по каждому из стехиометрических маршрутов, так и от схемы превращений. Качественное рассмотрение влияния внешней диффузии, проведенное выше, справедливо и для влияния внутренней диффузии. Подробный анализ и примеры изменений селективности даны в [408, 611, 630, 646].

10. *Влияние отравления.* Отравление катализатора в ходе реакции во внутренне-диффузионной области в зависимости от

его характера может по своему эффекту отличаться от действия в кинетической области. Это обусловлено разными механизмами отравления, в частности, тем, что при блокировании части поверхности в этой области снижение скорости процесса будет пропорционально уменьшению доли свободной поверхности в степени 0,5, а не пропорционально ему, как в кинетической области. Блокирование устьев пор может вызывать необходимость диффузии через такую «отключенную» зону с имитацией ее процессов внешней диффузии. Подробно эти вопросы рассматриваются также в монографиях [408, 611], а также обзоре [630].

Таким образом, благоприятными факторами, способствующими реализации внутренне-диффузионной области, являются повышение температуры, увеличение размеров гранул, уменьшение пор и возрастание скорости потока.

4. ПЕРЕХОДНЫЕ ОБЛАСТИ

При протекании каталитических реакций возникают также промежуточные режимы, которые характеризуют переходные области. В этих режимах влияние какого-либо одного из факторов, обуславливающих осуществление процесса в основных областях, описанных выше, становится заметным, но не является резко преобладающим. В переходных областях имеет место сочетание характерных особенностей разных режимов.

а. Внутренняя переходная область

В этой области режим протекания реакции становится промежуточным между кинетическим и внутренне-диффузионным. Изменения концентраций по радиусу гранулы не столь велики, чтобы выполнялись условия (IX.49) и (IX.50), и режим данной области отвечает неравенствам

$$\begin{aligned} c_j^* &< c_j \\ c_j^* &> c_j' \end{aligned} \quad (\text{IX.80})$$

$$\begin{aligned} c_j^{(u)} &\neq 0 \\ c_j^{(u)} &\neq (c_j)_e \end{aligned} \quad (\text{IX.81})$$

Внутренняя переходная область возникает при изменении температуры в некотором интервале T_1 — T_2 , который для реакции 1-го порядка оценен Пшежецким [647]:

$$\frac{1}{T_1} - \frac{2}{T_2} \approx \frac{6}{E} \quad (\text{IX.82})$$

Показателем осуществления реакции в этой области является, очевидно, величина фактора эффективности, она здесь не столь мала, как во внутренне-диффузионной области, но заметно меньше единицы. Ряд промышленных процессов реализуется с такими

значениями η , например, окисления сернистого газа, метанола, синтеза аммиака, конверсии метана [252, 605], конверсии окиси углерода [542, 648]. Показателем протекания реакции во внутренней переходной области, в соответствии со значениями η может служить величина параметра Зельдовича—Тиле. Протяженность этой области отвечает достаточно большим изменениям параметра Φ , от значительно меньших единицы до десятков. Температурная зависимость скорости процесса соответствует энергии активации E'' , промежуточной в интервале $E^* < E'' < E$.

Для скорости процесса, описываемой кинетическим уравнением (IX.69) (т. е. при торможении продуктом и малой конверсии), в пренебрежении обратной реакцией дано выражение [621]:

$$r^* = \frac{4}{3} \pi R_r^3 r \left(1 - \frac{1}{15} \frac{r R_r^2}{D^* c'} \right) \quad (\text{IX.83})$$

(величины r и c' отнесены к объему гранулы). Переход в кинетическую или внутренне-диффузионную области определяется соотношением обоих слагаемых в скобках. При $(r R_r^2 / D^* c') \approx 1$ вклад диффузионного торможения не превышает 7%. Это отношение в соответствии с законом Эйнштейна может приближенно трактоваться как отношение «времени диффузии» τ_D к «времени реакции» τ . В кинетической области τ_D мало и при заданном D^* это достигается при достаточно малых размерах гранул, как и при уменьшении τ (т. е. увеличении скорости потока). Граница перехода от кинетической области сдвигается в сторону больших размеров гранул при снижении скорости потока (увеличении τ) или увеличении D^* . Оценка критических размеров гранул катализатора синтеза аммиака дана в [649]. Основные факторы, влияющие на закономерности реакции и ее особенности во внутренней переходной области, такие же, как при преобладающем влиянии внутренней диффузии.

б. Внешняя переходная область

Такую область характеризует режим переходный между внешней и внутренней диффузией, при этом

$$\begin{aligned} c_j &> c_j \\ c_j &> c_j^{(u)} \end{aligned} \quad (\text{IX.84})$$

Здесь в стационарном режиме скорость переноса к внешней поверхности становится равной переносу от внешней к внутренней поверхности при достаточно быстрой скорости реакции. Протяженность внешней переходной области по порядку величины такая же, как и внутренней переходной области, что зависит от соотношений коэффициента массопередачи и параметра Φ . Температурная зависимость в этой области соответствует значениям энергии активации E^{**} , промежуточным в интервале $0 < E^{**} < E^*$.

Как указывает Боресков [605], для большинства промышленных процессов при обычном давлении внутренне-диффузионное торможение сопровождается снижением скорости реакции и энергии активации также за счет внешней диффузии (т. е. реализуется внешняя переходная область). Боресков дал соотношение между фактором внешне-диффузионного торможения $\omega = c/C$ и фактором эффективности для реакции 1-го порядка:

$$(\Phi H)^2 \eta = B \frac{1 - \omega}{\omega} \quad (\text{IX.85})$$

где B — коэффициент, зависящий в основном от Re , причем $B \approx 10$ для обычного давления и $B \approx 100$ для высоких давлений.

На рис. 18 дана зависимость ω от η по Борескову. Отсюда следует, что макроструктура гранул катализатора может косвенно влиять на протекание реакции во внешне-диффузионной области, определяя границы условий перехода к ней.

Снаговским и Прокопьевым [648] в развитие предыдущих работ проанализированы границы перехода разных областей для реакции 1-го порядка и дано общее выражение энергии активации.

Авторы показали, что для конверсии окиси углерода водяным паром в промышленных условиях снижение скорости процесса за счет внешней диффузии может составить 13% диффузионного торможения (т. е. фактически реализуется внешняя переходная область).

в. Внешняя кинетическая область

Реакция может локализоваться практически только на внешней поверхности катализатора, если скорость процесса настолько велика, что он завершается до проникновения в объем гранулы, или если процесс внутри гранулы затруднен из-за ее структуры. Если при этом скорость реакции оказывается меньшей, чем скорость внешней диффузии, то процесс реализуется во внешней кинетической области. Отсутствие резкого неравенства между скоростью реакции и внешней диффузии и легкость перехода во внешне-диффузионную область при снижении скорости массопереноса позволяет считать внешнюю кинетическую область также переходной. Здесь сохраняются основные закономерности скорости реакции, но она зависит не от объема гранулы (как в кинетической области).

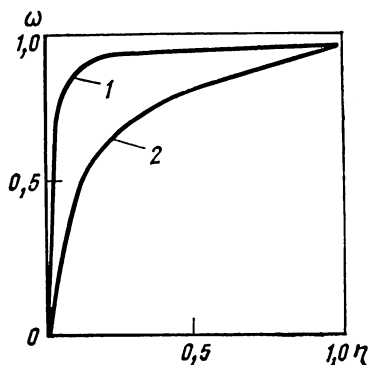


Рис. 18. Относительное влияние внутренней и внешней диффузии по Борескову [605] — зависимость фактора внешне-диффузионного торможения ω от фактора эффективности η :

1 — при нормальном давлении; 2 — при высоком давлении.

тической области), а от ее внешней поверхности. Изложенное позволяет суммировать специфические особенности протекания реакции в разных областях следующей сводкой:

Кинетическая область	Внешне-диффузионная область	Внутренне-диффузионная область
$C \approx c \approx c^{(u)}$ $H \approx 2R_r$ $r \ll r'$ $r \ll r^*$ $r = f(V_r)$ $\frac{Nu_D DC}{a} \gg r$ $E = E_{кин}$	$C \gg c \approx c^{(u)}$ $H \approx 2R_r$ $r \gg r'$ $r \ll r^*$ $r' = f(S')$ $r' \approx \frac{Nu_D D}{a} (C - c)$ $E' \approx 0$	$C \approx c \gg c^{(u)}$ $2R_n \ll H \ll 2R_r$ $r \gg r^*$ $r < r'$ $\eta \ll 1$ $\frac{Nu_D D}{a} C > r$ $E^* \approx 0,3E_{кин} \div 0,5E_{кин}$
Внешняя кинетическая область	Внешняя переходная область	Внутренняя переходная область
$C \approx c; c^{(u)} = 0$ $H = 0$ $r^* = 0$ $r = f(S')$ $\frac{Nu_D Dc}{a} > r$ $E = E_{кин}$	$C > c > c^{(u)}$ $2R_n \ll H < 2R_r$ $r > r'$ $r > r^*$ $r' \approx r^*$ $\frac{Nu_D D}{a} C \leq r$ $0 < E^{**} < 0,5E_{кин}$	$C \approx c > c^{(u)}$ $2R_n \ll H < 2R_r$ $r' \gg r^*$ $r' \gg r$ $\eta < 1$ $\frac{Nu_D D}{a} (C - c) > r''$ $0,5E < E'' < E_{кин}$

5. КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ

Основной постоянной, характеризующей скорость массопереноса, является коэффициент диффузии. В связи с этим рассмотрим его выражения для разных случаев.

Из кинетической теории газов следует выражение коэффициента молекулярной диффузии

$$D = 1/3 \bar{v} \bar{\lambda} \quad (IX.86)$$

где $\bar{\lambda}$ — средняя длина свободного пробега; \bar{v} — средняя скорость движения молекул.

Для смеси газов А и В коэффициент диффузии вычисляют по упрощенной формуле Джилилэнда [9] (в см²/с):

$$D_{A,B} = \frac{0,0043 T^{1,5}}{P (V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{0,5} \quad (IX.87)$$

где M и V — соответственно молекулярные массы и мольные объемы газов.

Видоизмененную формулу, содержащую функцию от силовых констант потенциальной функции Леннарда-Джонса, рекомендует Сэттерфилд [559] для расчетов в отсутствие экспериментальных данных.

Для грубой оценки используется соотношение [650]

$$\frac{D_A}{D_B} \approx \left(\frac{M_A}{M_B} \right)^{0,5} \quad (\text{IX.88})$$

а для жидких смесей при ламинарном движении может быть учтено отношение коэффициентов массопередачи [601]:

$$\frac{\kappa_D^{(A)}}{\kappa_D^{(B)}} \approx \left(\frac{D_A}{D_B} \right)^{2/3} \quad (\text{IX.89})$$

Величина коэффициента диффузии в растворах выражается уравнением Эйнштейна (обоснованным для коллоидных частиц):

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta^* R_M} \quad (\text{IX.90})$$

где k — константа Больцмана; R_M — радиус диффундирующих молекул.

Коэффициент диффузии вещества А в смеси с веществами В, С и Е (где мольные доли $\gamma_A, \gamma_B, \dots$ и коэффициенты диффузии в бинарных смесях D_{AB}, D_{AC}, D_{AE}) выразится [252]:

$$D_A = \frac{1 - \gamma_A}{\frac{\gamma_B}{D_{AB}} + \frac{\gamma_C}{D_{AC}} + \frac{\gamma_E}{D_{AE}}} \quad (\text{IX.91})$$

При движении потока рассматриваются также эффективные коэффициенты продольной и радиальной диффузий [96].

Для диффузии в порах со средним радиусом \bar{R}_n коэффициент кнудсеновской диффузии выражается равенством [630]

$$D = 2/3 \bar{v} \bar{R}_n \quad (\text{IX.92})$$

Сопоставление с выражением (IX.86) показывает, что коэффициент молекулярной диффузии при прочих равных условиях больше, чем в области кнудсеновской диффузии, так как в ней $2\bar{R}_n < \bar{\lambda}$. Формуле (IX.92) соответствует выражение (в см²/с)

$$D = 9700 (T/M)^{0,5} R_{II} \quad (\text{IX.93})$$

указывающее на характер температурной зависимости D . Эт выражения показывают, что в области кнудсеновской диффузии величина D не зависит от длины свободного пробега и от давления.

При возникновении вынужденного ламинарного гидродинамического потока Пуазейля характеризующий его коэффициент диффузии определяется равенством

$$D_p = \frac{kT R_n^2 C}{8\eta^*} \quad (\text{IX.94})$$

т. е. зависит от концентрации. При атмосферном давлении $D_p \approx 2 \cdot 10^9 R_n^2 \text{ см}^2/\text{с}$ и в порах, где $\bar{R}_n \approx 10^{-5} \text{ см}$, величина D_p сравнима с D , превышая его в более широких порах. Поэтому поток Пуазейля несущественен в области кнудсеновской диффузии, но может превышать поток молекулярной диффузии.

Для пористых структур, соответствующих переходной области между молекулярной и кнудсеновской диффузией (характеризуемых рассчитываемыми для этих областей коэффициентами D_m и D_k), применяется соотношение [252]

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k} \quad (\text{IX.95})$$

или полуэмпирическая формула [630]

$$D = D_m (1 - e^{-D_k/D_m}) \quad (\text{IX.96})$$

см. также [653].

Перенос вещества в пористых гранулах определяется величинами эффективных коэффициентов диффузии D^* , которые, строго говоря, отличаются от приведенных выше D и зависят также от принятой модели пористой структуры. Величина D^* характеризует значение коэффициента диффузии во всей грануле и должна учитывать различные геометрические и физические факторы, определяющие перенос вещества в пористой среде. Так, в монографии [252] даются выражения, связывающие величины D^* для квазигомогенной и глобулярной моделей с коэффициентом диффузии, вычисляемым для капиллярной модели (т. е. отвечающим равенствам, приведенным выше), соответственно:

$$D^* = \frac{V_n}{V_r \xi^2} D \quad (\text{IX.97})$$

$$D^* = \frac{V_n}{V_r} D \quad (\text{IX.98})$$

Учет всех факторов приводит к выражению [252]

$$D^* = \Pi D \quad (\text{IX.99})$$

где коэффициент проницаемости Π определяется равенством (IX.47).

В монографиях [252] и [559] приведены многочисленные данные об эффективных коэффициентах диффузии различных промышленных катализаторов и коэффициентах проницаемости, а также пути их расчета.

При протекании каталитической реакции значения коэффициентов диффузии могут отличаться от получаемых в ее отсутствие. Этот вопрос подробно рассматривался Вакао [654]. Он показал возможность таких различий при неоднородно-пористой структуре за счет соответственно разных значений средних радиусов пор и коэффициентов извилистости в диффузионном потоке без реакции и в ходе ее. Рассчитанные значения D^* в этой работе различались в 4 раза (см. также [656, 657]).

Выражения коэффициента поверхностной диффузии приводит де Бур [550]. Для случая нелокализованной адсорбции

$$D_n = 1/2\Lambda\bar{v} \quad (IX.100)$$

где Λ — средняя длина свободного пробега по поверхности.

Де Бур показал, что при прохождении микропор (3—50 нм) наряду с кнудсеновской диффузией имеет существенное значение поверхностная диффузия, которая в субмикropорах (< 3 нм) становится преобладающей.

Температурная зависимость коэффициента молекулярной диффузии определяется соотношением

$$\frac{D_{T_1}}{D_{T_2}} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^n \quad (IX.101)$$

(где $n \approx 1,5-2$). Для температурной зависимости эффективного коэффициента диффузии в условиях синтеза аммиака при высоких давлениях, как показали непосредственные измерения [658], $n = 1,45$ (расчет дал $n = 3$).

Величины эффективных коэффициентов диффузии измеряются и рассчитываются различными методами, сводки этих методов даны в [252, 559] (см. также [654, 659]).

6. КРИТЕРИИ ВЛИЯНИЯ ДИФФУЗИИ

Проверка влияния диффузионных факторов с выявлением области протекания каталитической реакции представляет собой важнейшую задачу кинетического исследования, без решения которой невозможно использование получаемой информации. Для этой цели применяется ряд экспериментальных и расчетных критериев. Каждый из таких критериев в отдельности часто не позволяет получить однозначный ответ о наличии или отсутствии диффузионного торможения, поэтому целесообразно для этой цели использование нескольких разных методов. Так как в диффузионных и переходных областях в большинстве случаев скорость процесса слабее зависит от температуры, чем в кинетической области, достаточно убедиться в отсутствии таких эффектов у верхней границы температурного интервала.

а. Критерии влияния внешней диффузии

На тормозящее влияние внешней диффузии могут указывать следующие экспериментальные данные.

1. Наличие значительного перепада температур между реакционной смесью и катализатором с сильным разогревом последнего в экзотермических реакциях вплоть до автотермичности процесса.

2. Отсутствие до известного предела влияния изменений активности катализатора на скорость процесса.

3. Влияние на скорость процесса изменений линейной скорости потока (при постоянной объемной скорости) или же интенсивности перемешивания.

4. Малый температурный коэффициент скорости реакции и наличие изломов на графике Аррениуса.

5. Наблюдаемый 1-й порядок реакции.

6. Влияние изменений размеров гранул катализатора.

Однако такие данные не всегда свидетельствуют о влиянии внешней диффузии, как и об отсутствии его, когда подобные результаты не наблюдаются. Так, перепады температур возможны и при недостаточно правильной организации эксперимента, а разогрев катализатора, естественно, не будет иметь место и при влиянии диффузии в случае эндотермических реакций. Малые величины энергии активации могут иметь место и в кинетической области, как и 1-й порядок реакции, а изломы на графике Аррениуса возможны при изменении кинетики или механизма процесса. Изменения размеров гранул влияют на скорость процесса и в других диффузионных областях, причем более резко.

Надежным критерием внешне-диффузионного торможения является влияние изменений линейной скорости. Однако этот эффект, как отмечают Чемберс и Будар [641], должен проявляться лишь при достаточно больших значениях критерия Рейнольдса, так как при Re порядка 10 коэффициенты массопередачи слабо чувствительны к скорости потока, а при этом могут накладываться еще эффекты продольной и радиальной диффузии. Поэтому отсутствие влияния линейной скорости при $Re < 50$ не может однозначно свидетельствовать об отсутствии влияния внешней диффузии. При достаточно больших Re этот критерий вполне однозначен. При его использовании в безградиентной системе следует учитывать не самую скорость потока, а скорость его, возникающую в результате перемешивания, например скорость циркуляции, или анализировать влияния изменений интенсивности перемешивания. Этот критерий обычно применяется в жидкофазных реакциях. Однако отсутствие эффекта также не всегда доказывает кинетическую область в силу возможного «зависания» жидкости при плохо организованном перемешивании [676] либо, напротив, изменений скорости процесса за счет измельчения и других факторов [660].

Наличие информации о значениях коэффициентов диффузии в данной системе (или связанных с ним критериев) позволяет рассчитать скорость массопереноса и сравнить ее с наблюдаемой скоростью процесса. Такое сопоставление может служить надежным подтверждением выводов из недостаточно однозначных результатов (если они оказываются таковыми). В некоторых частных случаях получаемые результаты могут служить косвенным доказательством отсутствия решающего влияния массопереноса. Так, наблюдаемые обратные значения кинетических изотопных эффектов (т. е. повышение скорости реакции при замене легкого

изотопа на тяжелый) [204] не могли бы иметь место в диффузионной области, там должен был бы возникать противоположный эффект.

б. Критерии влияния внутренней диффузии

О наличии внутренне-диффузионного торможения могут свидетельствовать следующие экспериментальные данные.

1. Влияние изменений размеров гранул катализатора на скорость процесса.

2. Различия концентраций у внешней поверхности и в центре гранул (измерения могут проводиться методом диафрагм [652]).

3. Влияние изменений пористости катализатора.

4. Влияние изменений доли активного компонента катализатора на носителе [644]. Пропорциональность скорости реакции разным количествам наносимого вещества свидетельствует об отсутствии диффузионных осложнений.

5. Наличие изломов на графике Аррениуса (в отсутствие других вызывающих их факторов).

Наиболее распространенным является критерий 1, однако отсутствие влияния размеров гранул не всегда однозначно доказывает кинетическую область. Так, в случае бидисперсных структур катализатора, если торможение имеет место в тонких порах, дробление может их не затрагивать, что будет восприниматься как кажущееся отсутствие влияния диффузии. При обнаружении такого влияния необходимо быть уверенным в идентичности исходной каталитической активности гранул разных размеров, чего может не быть, если условия обработки были различными (желательно, чтобы вся предварительная подготовка катализатора осуществлялась до дробления, которое проводилось бы без доступа воздуха).

Поэтому для надежности суждений используются также, в случае возможности, различные расчетные критерии. Оценка параметра Φ фактически является проверкой влияния внутренней диффузии, однако для этого, кроме информации об эффективном коэффициенте диффузии, необходимы значения скорости реакции в заведомо кинетической области. При наличии таких данных Уилер [630] вводит критерий в виде (рассматривая реакцию в отдельной поре):

$$\eta = \frac{th}{h} \quad (IX.102)$$

где

$$h = L \sqrt{\frac{2r}{D^*c}} \quad (IX.103)$$

здесь L — средняя длина поры.

При $0 < h \leq 0,2$ имеем $\eta \approx 1$, если $0,2 < h < 1$, то

$$\eta = 1 - \frac{h^2}{4} \quad (IX.104)$$

Вейсс [642] предложил рассчитывать величину

$$W = \frac{rR_r^2}{3D^*c} \quad (\text{IX.105})$$

где r и c отнесены к единице объема гранулы.

При $W \ll 1$ реакция протекает в кинетической области. Для реакций от 2-го до нулевого порядков этот критерий дается в виде $W \leq 0, 1, \dots, 2$.

Аналогичный критерий был предложен в работе [621] в виде:

$$\frac{rR_r^2}{15D^*c} \ll 1 \quad (\text{IX.106})$$

Петерсен отметил, что критерий Вейсса может оказаться несостоятельным в некоторых случаях, в частности, в реакциях с сильным торможением продуктами, и предложил «асимптотический» общий критерий [611]. Метод Петерсена заключается в анализе выражения (IX.105) сопоставлением его с критическими значениями, близкими к аналогичным функциям, соответствующим кинетической и диффузионной областям. Утверждение об универсальности такого метода вызвало возражения [633], с чем, однако, Петерсен не согласился [643].

Хэджинс [661] также предложил общий критерий влияния диффузии в изотермических гранулах катализатора независимо от формы кинетического уравнения (кроме реакций нулевого порядка):

$$\frac{rR_r^2}{cD^*} < \frac{r}{c(\partial r/\partial c)} \quad (\text{IX.107})$$

При выполнении такого неравенства отклонения величин r на внешней поверхности и в центре гранул не должны превышать 5%. Была показана возможность использования этого критерия (соответствующего критерию Вейсса) в случае нестепенных кинетических уравнений.

Темкин [651], рассмотрев диффузионные эффекты в порах сферических гранул катализатора, выразил фактор эффективности:

$$\eta = 1 - \left[-\frac{R_r^2}{15} \sum_j \frac{v_j}{D_j^*} \left(\frac{\partial r}{\partial c_j} \right)_{R_r} \right] \quad (\text{IX.108})$$

(остальными членами разложения в ряд пренебрегают). Обычно $\partial r/\partial c_j > 0$ и $\partial r/\partial c'_j < 0$, а так как $v_j < 0$ и $v'_j > 0$, то слагаемое в скобках, как правило, больше нуля и $\eta < 1$. Влиянием диффузии можно пренебречь, если

$$-R_r^2 \sum_j \frac{v_j}{D_j^*} \left(\frac{\partial r}{\partial c_j} \right)_{R_r} \leq 0,3 \quad (\text{IX.109})$$

что и является критерием отсутствия диффузионного торможения.

Критерии (IX.107)–(IX.109) ограничены необходимостью информации о кинетическом уравнении реакции, а потому могут

служить, главным образом, для проверки сделанных выводов. Промежуточные значения приводимых здесь величин указывают на протекание реакции в переходных областях. Из неравенств, характеризующих переходные области (см. выше), также вытекают критерии их выполнимости.

в. Критерии теплопереноса

Для выяснения возможности неизотермичности гранул катализатора Андерсон [662] вывел критерий, при котором отклонения от средней наблюдаемой скорости процесса не превышают 5%:

$$\frac{|Q| R_T^2 r}{T \lambda^*} < 0,75 \frac{RT}{E} \quad (IX.110)$$

где Q — тепловой эффект реакции; скорость r также отнесена к единице объема гранулы; величины T характеризуют температуру внешней поверхности гранулы.

С помощью этого критерия было показано, что в реакции дегидрирования циклогексана при повышенных давлениях и 400 °C необходимо учитывать возникающие градиенты.

Дальнейшее рассмотрение этого вопроса было проведено Мирсом [663]. Для суждения о возможных искажениях скорости реакции за счет торможения межфазного переноса тепла от гранулы катализатора к потоку был дан критерий:

$$\frac{|Q| R_T r}{\kappa_q T} < 0,15 \frac{RT}{E} \quad (IX.111)$$

(температура по-прежнему отнесена к внешней поверхности гранулы). Сравнение показало, что такой межфазный перенос становится заметным по сравнению с внутрифазным переносом в гранулах, когда $(Bi)_q < 10$ [см. равенство (IX.29)]. Эти значения $(Bi)_q$ могут реализоваться в лабораторных реакторах. Следовательно, торможения теплопереноса можно ожидать в случае быстрых реакций с высокими тепловыми эффектами, при низких значениях Re , а потому и κ_q . Поэтому и необходимо интенсивное перемешивание потока. Для дегидрирования циклогексана этот критерий, как показали расчеты, также не выполняется.

Карберри и Уайт [664] показали, что в интегральном реакторе скорость процесса весьма чувствительна к радиальному переносу тепла, но не массы. Критерий Мирса [663] ограничения радиального теплопереноса также имеет форму, аналогичную приведенным выше. Наблюдаемая средняя скорость реакции в горячей точке поперечного сечения слоя не будет отличаться от температуры стенки более, чем на 5%, если

$$\frac{|Q| \bar{r}_w R_T^2}{\lambda_R^* T_w} < 0,4 \frac{RT_w}{E} \quad (IX.112)$$

где λ_R^* — эффективный коэффициент теплопроводности в поперечном сечении слоя; T_w — температура стенки трубчатого реактора, радиус которого R_T .

При значительном сопротивлении теплопереносу у стенок

$$\frac{|Q| r_w R_T}{\lambda_R^* T_w} < \frac{RT_w/E}{1 + [8R_f/R_T (Bi)_{q*}]} \quad (IX.113)$$

где $(Bi)_{q*}$ — тепловой критерий Био для переноса к стенкам, $(Bi)_{q*} = (\kappa_q/\lambda_R^*) R_T$.

Оценка показывает, что такое сопротивление в малых лабораторных реакторах необходимо учитывать. Расчеты для реакции дегидрирования циклогексана показывают, что и здесь тепловой критерий не выполняется, радиальный теплоперенос ограничен.

Для снижения влияния теплопереноса целесообразно уменьшение радиуса реакторов. При низких значениях Re коэффициенты переноса будут относительно нечувствительны к скорости потока и тогда разбавление катализатора инертным материалом способствует уменьшению возможных градиентов. Однако при таком разбавлении могут возникать и побочные эффекты [665].

* *
*

Краткое рассмотрение вопросов макрокинетики показывает их значение как для теории, так и для практики катализа. Исследования процессов массо- и теплопереноса необходимы не только для выяснения их влияния на наблюдаемые кинетические закономерности, но и для учета этих факторов при моделировании промышленных реакторов.

Теория макрокинетики в последнее время значительно продвинулась как в развитии общих представлений о закономерностях процессов с участием пористых систем, в оценке макрокинетических параметров, в разработке новых методов и критериев, так и в детальном выяснении влияния переноса для конкретных промышленных процессов. Дальнейшее расширение этой области будет направлено, по-видимому, на проблемы, связанные с переносом в сложных реакциях, в жидкофазных процессах, в нестационарных системах, на уточнение и углубление имеющейся информации о макрокинетических эффектах и на анализ общих закономерностей. Такие проблемы могут успешно решаться в сочетании с глубокими кинетическими исследованиями.

Х. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей монографии автор пытался познакомить читателя с разными сторонами химической кинетики в гетерогенном катализе и ее современными аспектами. Для успешного использования этой сложной науки необходимо подробное знакомство с заложенными в нее теоретическими предпосылками. Поэтому здесь столь подробно освещались вопросы стадийности, основы теории абсолютных скоростей реакций, проблемы теории сложных реакций, термодинамические аспекты и закономерности процессов в реальных поверхностных слоях. Вместе с тем, нельзя было оставить вне рамок изложения столь важные вопросы, как процессы переноса и их роль в катализе. Мы не могли здесь уделить достаточно внимания кинетическим моделям каталитических процессов и всему комплексу проблем, связанных с кинетическим экспериментом.

Ознакомление с основами химической кинетики показывает, сколь важна ее роль в гетерогенном катализе и сколь она ему необходима. В химической кинетике теснейшим образом связываются вопросы теории и практики катализа. В настоящее время стало очевидным, что дальнейшее развитие теории каталитических процессов и реализация их в промышленности, а также усовершенствование технологии химических производств должны опираться на достаточно точные, полные, надежные и обоснованные кинетические модели. Такими моделями обеспечено лишь относительно небольшое число практически важных реакций. В равной мере кинетические модели необходимы и для выяснения глубоких закономерностей реакций, имеющих теоретическое значение. Создание общей теории катализа требует детальной информации о механизмах процессов с их сопоставлением и обобщением. Динамический характер каталитических реакций требует и их динамических исследований.

Это особенно подчеркивает важность проблем, связанных с нестационарным катализом. Совокупность проблем, относящихся к нестационарному поведению катализаторов в ходе процессов, изменений активности под влиянием реакционной системы не может быть решена без всестороннего кинетического обоснования и скрупулезных кинетических исследований. Поэтому изучение нестационарностей и их изменений во времени под влиянием различных факторов с созданием новых методов под-

хода и экспериментальных методик, на основе которых и должны быть установлены нестационарные кинетические модели, становится центральной задачей химической кинетики в гетерогенном катализе.

При решении всех этих вопросов выступает на первый план исследование изменений, происходящих с катализатором в ходе процессов, с выявлением тонкой специфики возможных появлений новых поверхностных и объемных фаз, роли приповерхностных слоев при взаимном влиянии разных факторов. Здесь важная роль принадлежит изучению топохимических эффектов, влияние которых на общие кинетические закономерности процесса может в определенных случаях становиться решающим или, по крайней мере, существенным. Мы не касались здесь проблем топохимической кинетики ввиду того, что на данную тему появились монографии, освещающие эти вопросы на современном уровне, например [666].

Влияние реакционной системы может проявляться в установлении нового стационарного состояния катализатора, присутствующего ему только в ходе процесса. Тогда наблюдаемые кинетические закономерности оказываются суммарными, вытекающими не только из механизма реакции, но и являющимися следствием такого влияния, если вклад его достаточно ощутим. При соотношении кинетических данных с рассмотренными выше механизмами реакций в большинстве случаев для простоты предполагалось, что такими эффектами можно пренебречь.

В общем случае поэтому возникает задача разграничения кинетических закономерностей, обусловленных собственно механизмом реакции и привносимых другими факторами, воздействующими на состояние катализатора. Дальнейшее развитие теории и методических основ кинетики каталитических реакций должно способствовать созданию общих подходов для выявления таких факторов и их точного учета.

Химическая кинетика в гетерогенном катализе таит в себе множество нерешенных проблем, требующих дальнейших творческих усилий и поисков.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Amdure J., Hammes G. G.* Chemical Kinetics. Principles & Selected Topics. N. Y., Mc Graw Hill, 1966. 296 p.
2. *Boudart M.* Kinetics of Chemical Processes. N. J., Prentis Hall, 1968. 246 p.
3. *Barret P.* Cinétique heterogene. Paris, Gauthier—Villars, 1973. 574 p.
4. *Johnston H. S.* Gas Phase Reaction Rate Theory. N. Y., Ronald Press, 1966. 362 p.
5. *Harris G. M.* Chemical Kinetics. Boston. Heath, 1966. 123 p.
6. *Лейдлер К.* Кинетика органических реакций. Пер. с англ., М., «Мир», 1966. 350 с.
7. *Pannetier G., Souchay P.* Chemical Kinetics. Amsterdam, Elsevier, 1964. 455 p.
8. *Laidler K. J.* Theories of Chemical Reaction Rates. N. Y., Mc Graw Hill, 1969. 234 p.
9. *Smith J. M.* Chemical Engineering Kinetics. Ed. 2-nd N. Y., Mc Graw Hill, 1971. 481 p.
10. *Бенсон С.* Термохимическая кинетика. Пер. с англ. Под ред. Н. С. Ениколопьяна. М., «Мир», 1971. 308 с.
11. *Еремин Е. Н.* Основы химической кинетики. Изд. 2-е. М., «Вышш. школа», 1976. 374 с.
12. *Юнгс Ж., Сажюс Л., де-Агирре И., Декрок Д.* Кинетические методы исследования химических процессов. Пер. с франц. Л., «Химия», 1972. 422 с.
13. *Ройтер В. А., Голодец Г. И.* Введение в теорию кинетики и катализа. Изд. 2-е. Киев, «Наукова Думка», 1971. 184 с.
14. *Weston R., Schwarz H. A.* Chemical Kinetics. N. J., Prentis Hall, 1972. 274 p.
15. *Fogler H. S.* Elements of Chemical Kinetics & Reactors Calculations. N. J., Prentis Hall, 1974. 497 p.
16. *Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.* Курс химической кинетики. Изд. 3-е. М., «Вышш. школа», 1974. 400 с.
17. *Киперман С. Л.* Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М., «Наука», 1964. 608 с.
18. *Kiperman S. L.* Kinetika heterogennich katalytickych reakci. Praha, Academia, 1969. 660 S.
19. *Семенов Н. Н.* В кн.: Проблемы кинетики и катализа. VIII. Электронные явления в катализе и адсорбции. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 161—162.
20. *Жермен Ж.* Гетерогенный катализ. Пер. с франц. Под ред. Ф. Ф. Волькенштейна. М., ИЛ, 1961. 260 с.
21. *Панченков Г. М., Лебедев В. П.* Химическая кинетика и катализ. М., МГУ, 1961. 552 с.
22. *Шваб Г. М.* Катализ с точки зрения химической кинетики. Пер. с нем. Под ред. А. А. Баландина и Б. А. Казанского. Л., Госхимиздат., 1934. 220 с.
23. *Schwab G.-M.* Disc. Faraday Soc., 1966, N 41, p. 413—415.
24. *Langmuir I. J.* Amer. Chem. Soc., 1916, v. 38, N 11, p. 2217—2295.
25. *Taylor H. S.* Amer. Scientist, 1946, v. 34, N 4, p. 553—572.
26. *Кобозев Н. И.* В кн.: Современ. проблемы физ. химии. Т. 3. М., МГУ, 1968, с. 3—60.
27. *Dowden D. A.* Ind. Eng. Chem., 1952, v. 44, N 5, p. 977—985.
28. *Dowden D. A.* J. Res. Inst. Catalysis, 1966, v. 14, N 1, p. 1—40.

29. Каденхед Д. А., Вагнер Н. Дж., Торп Р. Л. В кн.: Основы предвидения каталитической активности. Т. 1, М., «Наука», 1970, с. 283—290.
30. Бозон-Вердюра Ф., Тешнер С. Ж. Там же, с. 110—118.
31. Ринеккер Г. Там же, т. 2, с. 19—34.
32. Van Santen R. A., Sachtlér W. M. H. J. Catalysis, 1974, v. 33, N 2, p. 202—209.
33. Kujsers F. J., Dessing R. P., Sachtlér W. M. H. Ibid, p. 316—321.
34. Sinfelt J. H. Ind. End. Chem., 1970, v. 62, N 2, p. 22—27.
35. Butt J. B., Am. I. Ch. Journ., 1976, v. 22, N 1, p. 1—26.
36. Kharson M. S., Kiperman S. L. React. Kinetics & Catalysis Letters, 1978, v. 8, № 3, p. 383—388.
37. Волькенштейн Ф. Ф. В кн.: Электронные явления в адсорбции и в катализе на полупроводниках. М., «Мир», 1969, с. 49—67.
38. Волькенштейн Ф. Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. М., «Наука», 1973. 400 с.
39. Волькенштейн Ф. Ф. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 1, с. 176—184.
40. Chuvylkin N. D., Zhidomirov G. M., Kazansky V. B. J. Catalysis, 1975, v. 38, N 2, p. 214—218.
41. Жидомиров Г. М. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 5, с. 1192—1201.
42. Baetzold R. C. Surf. Sci., 1975, v. 51, N 1, p. 1—13.
43. Баландин А. А. Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа. М., «Наука», 1968. 200 с.
44. Tetenyi P., Schachtler K. Acta Chim. Hung., 1968, v. 56, N 1, p. 15—23.
45. Пышинограева И. И., Васильев Ю. Б., Багоцкий В. С. Изв. АН СССР, сер. хим. 1969, № 11, с. 2361—2366.
46. Киперман С. Л. В кн.: Проблемы кинетики и катализа. XI. Научные основы подбора катализаторов гетерогенных каталитических реакций. М., «Наука», 1966, т. 1, с. 107—121.
47. Киперман С. Л. В кн.: Основы предвидения каталитического действия. т. 1. М., «Наука», 1970, с. 452—461.
48. Розовский А. Я. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 5, с. 1143—1160.
49. Pargavano G. Ind. Eng. Chem., 1966, v. 58, N 9, p. 45—52.
50. Гороховатский Я. Б., Корниенко Т. П., Шаля В. В. Гетерогенно-гомогенные реакции. Киев, «Техніка», 1972. 204 с.
51. Агудо А. Л., Бедкок Ф. Р., Стоун Ф. С. В кн.: Основы предвидения каталитич. действия. Т. 2, М., «Наука», 1970, с. 169—177.
52. Дудзик Э., Цветанович Р. Дж. Там же, с. 177—186.
53. Сыса В. М., Корнейчук Г. П., Ройтер В. А. В кн.: Катализ и катализаторы. Вып. 6, Киев, «Наукова Думка», 1970, с. 80—86.
54. Ильченко Н. И., Голодец Г. И., Пятницкий Ю. И. В кн.: Процессы глубокого окисления. Новосибирск, 1973, с. 53—65.
55. Эмануэль Н. М., Блюмберг Э. А., Нориков Ю. Я. и др. IV Межд. конгресс по катализу. Симпозиум «Механизм и кинетика каталитич. реакций». М., 1968, препр. 22.
56. Нерсесян Л. А., Варданян И. А., Кегеян Е. М., Марголис Л. А., Налбандян А. Б. Докл. АН СССР, 1975, т. 220, № 3, с. 605—608.
57. Дряхлов А. С., Киперман С. Л. Там же, т. 225, № 4, с. 846—849.
58. Wagner C., Hauffe K. Z. Elektrochem. 1939, B. 45, N 5, S. 409—425.
59. Thon N., Taylor H. A. J. Amer. Chem. Soc. 1953, v. 75, N 11, p. 2747—2750.
60. Рогинский С. З. В кн.: Проблемы кинетики и катализа. X. Физика и физико-химия катализа. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 373—380.
61. Рогинский С. З. В кн.: Химическая кинетика и цепные реакции. М., «Наука», 1966, с. 483—514.
62. Воеводский В. В., Волькенштейн Ф. Ф., Семенов Н. Н. В кн.: Вопросы кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 423—440.
63. Воеводский В. В. Физика и физико-химия элементарных процессов. М., «Наука», 1969. 414 с.
64. Taylor H. S. In: Ann. Rev. Phys. Chem., v. 12, Paolo Alta, 1961, p. 127—150.
65. Rideal E. K. J. Res. Inst. Catalysis, 1968, v. 16, N 1, p. 45—51.
66. Владов Д. Докл. АН СССР, 1956, т. 109, № 3, с. 561—564.

67. *Апельбаум Л. О., Темкин М. И.* Ж. физ. химии, 1961, т. 35, № 9, с. 2060—2070.
68. *Хоменко А. А., Апельбаум Л. О., Темкин М. И.* Кинетика и катализ, 1966, т. 7, № 4, с. 671—678.
69. *Темкин М. И.* Изв. отд. хим. наук Болг. Акад. наук, 1968, т. 1, № 3, с. 65—72.
70. *Казанский В. Б., Воеводский В. В.* В кн.: Проблемы кинетики и катализа. Х. Физика и физико-химия катализа. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 378—402.
71. *Ридил Э.* Развитие представлений в области катализа. Пер. с англ. Под ред. А. М. Рубинштейна. М., «Мир», 1971. 252 с.
72. *Боресков Г. К., Савченко В. И., Городецкий В. В.* Докл. АН СССР, 1969, т. 189, № 3, с. 537—540.
73. *Hall W. K., Kokes G. J., Emmett P. H. J.* Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, N 12, p. 2989—2996.
74. *Головина О. А., Рогинский С. З., Сахаров М. М., Эйдус Я. Т. и др.* В кн.: Проблемы кинетики и катализа. IX. Изотопы в катализе. М., Изд-во АН СССР, 1957, с. 76—83.
75. *Эйдус Я. Т., Ершов Н. И.* В кн.: Проблемы кинетики и катализа. Х. Физика и физико-химия катализа. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 404—409.
76. *Эйдус Я. Т.* Астехиометрические компоненты каталитических реакций. М., «Наука», 1975. 141 с.
77. *Казанский В. Б.* В кн.: Проблемы кинетики элементарных хим. реакций. М., «Наука», 1973, с. 131—139.
78. *Розанов В. Н., Вассерберг В. Э.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, № 9, с. 2000—2007.
79. *Шилов А. Е.* В кн.: Хим. кинетика и цепные реакции. М., «Наука», 1966, с. 229—242.
80. *Писаренко В. Н., Погорелов А. Г.* Планирование кинетических исследований. М., «Наука», 1969. 176 с.
81. *Писаренко В. Н., Погорелов А. Г., Кононов Н. Ф.* Докл. АН СССР, 1966, т. 167, № 4, с. 859—862.
82. *Lumpkin R. E., Smith W. D., Douglas J. M.* Ind. Chem., Fundamentals, 1969, v. 8, N 3, p. 407—411.
83. *Слинько М. Г.* Теор. основы хим. технологии, 1972, т. 6, № 6, с. 807—816.
84. *Слинько М. Г.* В кн.: Моделирование хим. процессов и реакторов, т. 1, Новосибирск, 1971, с. 7—21.
85. *Слинько М. Г., Гельбштейн А. И., Яблонский Г. С. и др.* Там же, с. 141—155.
86. *Кузнецов Ю. И., Слинько М. Г.* Там же, т. 3, 1972, с. 5—25.
87. *Слинько М. Г., Окс Л. И., Полотнюк О. Я. и др.* Там же, т. 2, 1971, с. 54—57.
88. *Киперман С. Л.* Кинетические аспекты в гетерогенном катализе. Перспективный аналитический обзор. М., ВИНТИ, 1976. 24 с.
89. *Семенов Н. Н.* Ж. физ. химии, 1943, т. 17, № 4, с. 187—214.
90. *Пригожин И., Дефэй Р.* Химическая термодинамика. Пер. с англ. Под ред. В. А. Михайлова. Новосибирск, «Наука», 1966. 509 с.
91. *Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.* Курс химической кинетики (гомогенные реакции), с. 377. Изд. 2-е, М., «Высш. школа», 1969. 432 с.
92. *Нейман М. Б., Гал Д.* Применение радиоактивных изотопов в химической кинетике. М., «Наука», 1970. 240 с.
93. *Скибида И. П., Майзус З. К., Эмануэль Н. М.* Усп. химии, 1969, т. 38, № 1, с. 3—40.
94. *Левенинциль О.* Инженерное оформление химических процессов. Пер. с англ. Под ред. М. Г. Слинько. М., «Химия», 1969. 624 с.
95. *Cooper A. R., Jeffreys G. V.* Chemical Kinetics & Reactor Design. Edinburg, Oliver & Boyd, 1971. 390 p.
96. *Арис Р.* Анализ процессов в химических реакторах. Пер. с англ. Под ред. И. И. Иоффе. Л., «Химия», 1967. 328 с.
97. *Кричевский И. Р.* Понятия и основы термодинамики. Изд. 2-е. М., «Химия», 1970. 439 с.
98. *de Donder T. L'Affinité.* Paris, Gauthier—Villars, 1931. 25 p.
99. *Друзь В. А.* В кн.: Труды Института органического катализа и электрохимии АН Каз.ССР. Т. 1, Алма-Ата, Каз.ССР, 1971, с. 17—23.
100. *Руденко А. П.* Вестн. МГУ, Химия, 1963, № 5, с. 57—61.

101. Будар М. Усп. химии, 1974, т. 43, № 2, с. 317—348.
102. Николаева Н. В., Давыдова И. Р., Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1963, т. 4, № 5, с. 723—735.
103. Темкин М. И. Там же, 1962, т. 3, № 4, с. 509—517.
104. Темкин М. И., Кулькова Н. В. Там же, 1975, т. 16, № 5, с. 1211—1217.
105. Langmuir I. J. Amer. Chem. Soc. 1918, v. 40, N 9, p. 1361—1403.
106. The Law of Mass Action (A Century volume 1864—1964). Oslo, Universitetsforl., 1964. 194 p.
107. Гаммет Л. Основы физической органической химии. Пер. с англ. Под ред. Л. С. Эфроса, М., «Мир», 1972. 536 с.
108. Темкин М. И. Ж. физ. химии, 1938, т. 11, № 2, с. 169—189.
109. Wei. S. J. Ind. Eng. Chem., 1966, v. 58, N 9, p. 38—44.
110. Arrhenius S. Z. phys. Chem., 1889; B. 4, N 2, S. 226—248.
111. Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958. 690 с.
112. Фаулер Р., Гуггенгейм Э. Статистическая термодинамика. Пер. с англ. Под ред. В. Г. Левича. М., ИЛ, 1949. 612 с.
113. Ройтер В. А. Укр. хим. ж., 1955, т. 21, № 3, с. 296—299.
114. Temkin M. I. Acta Phys.-Chim. URSS, 1935, v. 2, N 3, p. 313—316.
115. Bliznakov G., Bakardjiev I., Peshev O. J. Catalysis, 1970, v. 16, N 2, p. 148—156.
116. Вильямс Т. Дж. Проектирование химико-технологических процессов методами системотехники. Пер. с англ. Под ред. И. И. Иоффе и Б. В. Вольтера. М.—Л., «Химия», 1967. 188 с.
117. Киперман С. Л. Изв. отд. хим. н. Болг. акад. наук, 1968, т. 1, № 3, с. 73—91.
118. Христиансен Е. В кн.: Катализ. Исследование гетерогенных процессов. Пер. с англ. Под ред. А. А. Баландина и А. М. Рубинштейна. М., ИЛ, 1956, с. 133—179.
119. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. Пер. с англ. Под ред. А. А. Баландина и Н. Д. Соколова. М., ИЛ, 1948. 524 с.
120. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах хим. кинетики и реакционной способности. Прилож. I и II. Изд. 2-е. М., Изд-во АН СССР, 1958. 686 с.
121. Eyring H., Eyring E. M. Modern Chemical Kinetics. N. Y., Reinh., 1963. 114 p.
122. Hammett L. P. Trans. Far. Soc. 1938, v. 34, N 1, p. 156—165.
123. Marcelin R. Ann. phys., 1915, v. 3, p. 120—231.
124. Кассель Л. Кинетика газовых реакций. Пер. с англ. Под ред. С. З. Рогинского. Л., ОНТИ, 1937. 314 с.
125. Робинсон П., Холбрук К. Мономолекулярные реакции. Пер. с англ. Под ред. Е. Е. Никитина, М., «Мир», 1975. 380 с.
126. Глестон С. Успехи общей химии. Пер. с англ. Под ред. М. И. Темкина. М., ГХИ, 1941. 282 с.
127. Колбановский Ю. А., Полак Л. С. Об основных понятиях химической кинетики. М., Изд. ИНХС АН СССР, 1971. 29 с.
128. Полак Л. С. В кн.: Хим. кинетика и вычислительная математика. М., Изд. ИНХС АН СССР, 1971. с. 8—15.
129. Никитин Е. Е. В кн.: Проблемы кинетики элементарных химических реакций. М., «Наука», 1973, с. 51—60.
130. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций, М., «Наука», 1974, 558 с.
131. Landau L. D. Phys. Zeitschr. Sowjetunion, 1932, B. 1, N 1, S. 88—92; B. 2, N 2, S. 46—51.
132. Zener C. Proc. Roy. Soc., A, 1933, v. 140, N 842, p. 660—668.
133. Никитин Е. Е. Теория элем. атомно-молекул. процессов. М., «Химия», 1970. 455 с.
134. Solbakken A. In: Actes du II Congres Int. de Katalyse, v. 1, Paris. Technip. 1961, p. 341—349.
135. Bell R. P. Trans. Faraday Soc., 1970, v. 66, N 12, p. 2770—2776.
136. Темкин М. И. Ж. физ. химии, 1940, т. 14, N 8, с. 1054—1063.
137. Rice F. O., Teller E. J. Chem. Phys., 1938, v. 6, N 4, p. 489—496.

138. Баландин А. А., Эйдус Я. Т. Докл. АН СССР, 1945, т. 49, № 9, с. 680—683.
139. Моин Ф. Б. Усп. химии. 1967, т. 36, № 7, с. 1223—1243.
140. Trotman-Dickenson A. F. Chem. & Ind. 1957, N 37, p. 1243—1244.
141. Березин И. В. Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 3, с. 609—612.
142. Матюшенко В. Х. В кн.: Основы предвидения каталитич. активности, т. 1. М., «Наука», 1970, с. 475—476.
143. Киперман С. Л., Баландин А. А. Докл. АН СССР, 1957, т. 113, № 2, с. 335—338.
144. Киперман С. Л., Баландин А. А. В кн.: Кинетика и катализ. М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 153—168.
145. Benson S.-W. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, N 19, p. 5151—5154.
146. Schlag E. M. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, N 10, p. 2480—2482.
147. Schlag E. W., Sansmark R. A., Valance W. G. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, N 5, p. 1461—1462; J. Phys. Chem. 1965, v. 69, N 5, p. 1431—1432.
148. Murrell J. N., Laidler K. J. Trans. Farad. Soc., 1968, v. 64, N 2, p. 371—377.
149. Laidler K. J., Polanyi J. C. In: Progress of Reaction Kinetics, v. 3, Ed. G. Porter. Oxford, Pergamon, 1965, p. 1—62.
150. Bishop D. M., Laidler K. J. Trans. Faraday Soc., 1970, v. 66, N 7, p. 1685—1687.
151. Mc Iver J. Acc. Chem. Res., 1974, v. 7, N 3, p. 72—77.
152. Murrell J. N., Pratt G. L. Trans. Faraday Soc., 1970, v. 66, N 7, p. 1680—1684.
153. Schwab G.-M., Naicker K. Zeitschr. Elektrochem., 1936, B. 42, N 9, S. 670—673.
154. Laidler K. J., Glasston S., Eyring H. J. Chem. Phys., 1940, v. 8, N 9, p. 659—676.
155. Темкин М. И. Ж. физ. химии, 1950, т. 24, № 11, с. 1312—1328.
156. Киперман С. Л. Там же, 1954; т. 28, № 3, с. 389—401.
157. Cha D. Y., Parravano G. J. Catalysis, 1970, v. 18, N 2, p. 200—211.
158. Cha D. Y., Parravano G. Ibid, 1968, v. 11, N 3, p. 228—237.
159. Sommerfeld J. T., Parravano G. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, N 1, p. 102—115.
160. Erkelens J., Eikema E. Th. Rec., 1970, v. 89, N 5, p. 481—490.
161. Гудков Б. С., Злотина Н. Е., Махлис Л. А., Киперман С. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, № 11, с. 2525—2532.
162. Темкин М. И., Киперман С. Л. Ж. физ. химии, 1947, т. 21, № 8, с. 927—952.
163. Киперман С. Л., Злотина Н. Е. Теор. и эксп. химия, 1973, т. 9, № 3, с. 306—314.
164. Куркчи У. М. Канд. дисс. М., ИОХ АН СССР, 1968, 114 с.
165. Крылов О. В., Кислюк М. У., Шуб Б. Р. и др. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 598—610.
166. Крылов О. В. В кн.: Проблемы кинетики элементарных химических реакций. М., «Наука», 1973, с. 115—130.
167. Baetzold R. C., Somorjai G. A. J. Catalysis, 1976, v. 45, N 1, с. 94—105.
168. Голодец Г. И., Ройтер В. А. Кинетика и катализ. 1972, т. 13, № 3, с. 590—597.
169. Голодец Г. И., Ройтер В. А. Там же, 1963, т. 4, № 2, с. 177—188.
170. Темкин М. И., Пыжьев В. М. Ж. физ. химии. 1939, т. 13, № 7, с. 851—867.
171. Кембол Ч. В кн.: Катализ. Вопросы теории и методы исследования. Пер. с англ. Под ред. А. А. Баландина и А. М. Рубинштейна. М., ИЛ, 1956, с. 256—275.
172. Twigg G. H. Disc. Faraday Soc., 1950, N 8, p. 152—159.
173. Jenkins G. I., Rideal E. K. J. Chem. Soc., 1950, N 7, p. 2490—2500.
174. Гончарук В. В., Голодец Г. И. В кн.: Катализ и катализаторы, вып. 7. Киев, «Наукова Думка», 1971; с. 19—29.
175. Maatman R. W. J. Catalysis, 1970, v. 19, N 1, p. 64—73.
176. Maatman R. W. Catalysis Rev., 1973, v. 8, N 1, p. 1—28.
177. Maatman R. W. J. Catalysis, 1976, v. 43, N 1, p. 1—17.
178. Быховский М. Я., Крылов О. В., Морозова О. С. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 6, с. 1584—1586.

179. Романушкина А. Е., Киперман С. Л., Темкин М. И. *Ж. физ. химии*, 1953, т. 27, № 8, с. 1181—1194.
180. Horiuti J., Miyahara K., Toyoshima K. *J. Res. Inst. Catalysis*, 1966, v. 14, N 1, p. 59—84.
181. Matsuda M. *Ibid.*, 1966, v. 14, N 1, p. 85—92.
182. Miyahara K., Kazusaka M. *Ibid.*, 1976, v. 24, N 1, p. 65—70.
183. Голодец Г. И., Власенко М. В., Юзефович Г. Е. Докл. АН СССР, 1965, т. 164, № 4, с. 839—841.
184. Евзерихин Е. И. *Ж. физ. химии*, 1966, т. 40, № 7, с. 1644—1646.
185. Евзерихин Е. И., Любарский Г. Д. *Кинетика и катализ*, 1964, № 5, с. 952—955.
186. Aben P. C., Platteeuw J. C., Stauthamer B. *Rec.*, 1970, v. 89, N 5, p. 449—459.
187. Brouwer D. W. *J. Catalysis*, 1962, v. 1, N 1, p. 22—31.
188. Sinfelt J. H. *Catalysis Rev.*, 1974, v. 9, N 1, p. 147—168.
189. Хоменко А. А. Канд. дисс., ФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1971. 108 с.
190. Снаговский Ю. С., Островский Г. М. Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов. М., «Химия», 1976. 248 с.
191. Гиншельвуд Ч. Н. *Кинетика газ. реакций*. Пер. с англ. Под ред. Н. Н. Семенова. М.—Л., ГТТИ, 1933. 192 с.
192. Боресков Г. К. В кн.: *Гетерог. катализ в хим. промышл.* М., ГХИ, 1955, с. 5—28.
193. Боресков Г. К. В кн.: *Теоретические проблемы катализа*. Изд. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1977, с. 113—134.
194. Слинкин А. А. Структура и каталитич. свойства гетерогенных катализаторов. М., Изд. ВИНТИ, 1971. 104 с.
195. Полторак О. М. Лекции по теории гетерог. катализа. М., МГУ, 1969. 156 с.
196. Дмитренко Н. М., Боронин В. С., Полторак О. М. *Вестн. МГУ, Химия*, 1966, № 6, с. 108—109.
197. Boudart M. In: *Adv. in Catalysis*, 1969, v. 20, p. 153—166.
198. Oliver R. G., Wells P. B., Grant J. In: *Proc. V Intern. Congress on Catalysis*, v. 1. Amsterdam, North Holl, 1973, p. 659—670.
199. Baetzold R. C. *J. Catalysis*, 1973, v. 29, N 1, p. 129—137; *Surf. Sci.*, 1973, v. 36, N 1, p. 123—140.
200. Manogue W. H., Katzer J. R. *J. Catalysis*, 1974, v. 32, N 1, p. 166—169.
201. Bigelaisen J., Wolfsberg M. In: *Adv. in Chem. Phys.* v. 1, Ed. I. Prigogine, 1958, p. 15—76.
202. Рогинский С. З. *Теоретич. основы изотопных методов изучения хим. реакций*. М., Изд-во АН СССР, 1956. 611 с.
203. Меландер Л. Изотопные эффекты в скоростях реакций. Пер. с англ. Под ред. С. З. Рогинского. М., «Мир», 1964. 190 с.
204. Киперман С. Л. *Теор. и эксп. химия*, 1976, т. 12, с. 12—17.
205. Киперман С. Л., Гудков Б. С., Злотина Н. Е. В кн.: *Проблемы кинетики и катализа. XV. Механизм и кинетика гетерог. реакций*. М., «Наука», 1973, с. 110—125.
206. Horiuti J., Miyahara K. *Hydrogenation of Ethylene on Metallic Catalyst*. Washington NSRDS—NBS—13, 1971. 62 p.
207. Сахаров М. М., Докукина Е. С. *Кинетика и катализ*, 1961, т. 2, № 5, с. 710—713.
208. Гегенава Т. П., Киперман С. Л. *Сообщ. АН СССР*, 1974, т. 74, № 3, с. 613—616.
209. Мамаладзе Л. М., Гудков Б. С., Киперман С. Л. *Изв. АН СССР, сер. хим.* 1974, № 11, с. 2605—2607.
210. Нагишкина И. С., Киперман С. Л. *Кинетика и катализ*, 1965, т. 6, № 6, с. 1010—1017.
211. Левин Д. З., Прокофьев Е. П., Гудков Б. С., Киперман С. Л. и др. *Кинетика и катализ*, 1974, т. 15, № 1, с. 98—103.
212. Бейселебаева З. Т., Гудков Б. С., Харсон М. С., Попов Н. И., Киперман С. Л. *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1975, № 4, с. 949—951.
213. Киперман С. Л. *Усп. химии*, 1978, т. 47, № 1, с. 3—38.
214. Kraus M., *Wiss. Z. TH Chem. Leuna—Merseburg*, 1972, B. 14, N 4, S. 327—332.

215. Булгаков Н. Н., Исмагилов З. Р., Поповский В. В., Боресков Г. К. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 3, с. 638—647.
216. Анишиц А. Г., Соколовский В. Д., Боресков Г. К. и др. Докл. АН СССР, 1973, т. 213, № 3, с. 607—610.
217. Aika K. I., Ozaki A. J. Catalysis, 1970, v. 16, N 1, p. 97—101.
218. Logan S. R., Philp J. J. Catalysis, 1968, v. 11, N 1, p. 1—6.
219. Шапатуна Е. Н., Кучев В. Л., Темкин М. И. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 6, с. 1476—1483.
220. Dawson P. T., Peng Y. K. J. Phys. Chem., 1973, v. 77, N 1, p. 135—136.
221. Otto K., Shelef M., Kummer J. T. Ibid., 1971, v. 75, N 7, p. 875—879.
222. Misono M., Yoneda Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1972, v. 45, N 1, p. 304.
223. Kochloeff K., Knözinger H. Proc. V Intern. Congress on Catalysis, v. 2, Amsterdam, North Holl., 1973, p. 1171—1182.
224. Баловнев Ю. А. Ж. физ. химии, 1975, т. 49, № 8, с. 2112—2113.
225. Паренаго О. П., Розманова Л. А., Фролов В. М. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 6, с. 1611—1612.
226. Cremer E. Allgem. u. Prakt. Chem., 1967, B. 18, N 6, S. 173—177.
227. Leffler J. E., Grunwald E. Rates & Equilibria of Organic Reactions. N. Y., Lond., Wiley, 1963. 468 p.
228. Йонеда Ю. В кн.: Основы предвидения каталитич. действия, т. 2, М., «Наука», 1970, с. 35—49.
229. Moro-oka Y., Morikawa J., Ozaki A. J. Catalysis, 1966, v. 5, N 1, p. 116—124; 1967, v. 7, N 1, 23—32.
230. Тран Ван Нян. Канд. дисс. МГУ, 1966. 152 с.
231. Exner O. Collection Czeskosl. Comm., 1964, v. 29, N 5, с. 1094—1113.
232. Exner O. Ibid. 1972, v. 37, № 5, p. 1425—1444; 1974, v. 39, v. 2, p. 515—526.
233. Johnson D. W., Pipkin S. M., Sliepievich C. M. Ind. Eng. Chem., Fundamentals, 1972, v. 11, N 2, p. 244—248.
234. Ruthven D. M. Ibid., 1973, v. 12, N 2, p. 262.
235. Johnson D. W., Pipkin S. M., Sliepievich C. M. Ibid. p. 262.
236. Джунтини Б., Шимулис В. И. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 1, с. 210—214.
237. Беркович М. А. Канд. дисс. М., ИХФ АН СССР, 1971, 125 с.
238. Стрейтвейзер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков, с. 294. Пер. с англ. Под ред. М. Е. Дяткиной. М., «Мир», 1965. 436 с.
239. Нонинский Х. И. Химия и Индустрия (болг.), 1967, № 7, с. 309—310; № 8, с. 355—356; № 9, с. 405—406.
240. Нонинский Х. И. Химия и Индустрия (болг.), 1964, № 9, № 341—343; № 10, с. 375—376.
241. Galwey A. K. In: Adv. in Catalysis, v. 26, N. Y., Acad. Press, 1977, p. 247—322.
242. Вассерберг В. Э. В кн.: Проблемы кинетики и катализа. XII. Глубокий механизм каталитических реакций, «Наука», 1968, с. 229—248.
243. Вассерберг В. Э., Махлис Л. А., Нахиунова И. А. и др. Изв. отд. х. н. Болг. Акад. наук, 1973, т. 6, № 2, с. 439—446.
244. Рогинский С. З., Хайт Ю. Л. Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1961, № 5, с. 771—780; № 7, с. 1198—1205.
245. Рогинский С. З., Беркович М. А., Шуб Б. Р. Докл. АН СССР, 1970, т. 190, № 5, с. 1143—1146.
246. Яцимирский В. К. В кн.: «Кинетика-2», т. 3, Новосибирск, 1975, с. 15—21.
247. Гельбштейн А. И., Силинг И. И. Кинетика и катализ, 1969, т. 10, № 3, с. 547—551.
248. Bhagat S., Ahuja L. D. Indian J. Chem., 1971, v. 9, N 4, p. 358—360.
249. Витецкий А. И., Тюрлев И. Я. Ж. прикл. химии, 1976, т. 49, № 2, с. 322—326.
250. Фид Р. М., Курляндская И. И., Голева А. А. и др. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, № 6, с. 1399—1402.
251. Kemball C. Disc. Far. Soc. 1966, N 41, p. 190—199.
252. Малиновская О. А., Бесков В. С., Слинью М. Г. Моделирование каталитических процессов на пористых зернах. Новосибирск. «Наука», 1975. 266 с.

253. *Ройтер В. А.* Введение в теорию кинетики и катализа, с. 48 и 49. Киев, Изд-во АН УССР, 1962. 112 с.
254. *Ройтер В. А.* В кн.: Катализ и катализаторы. Киев, «Наукова Думка», 1968, № 4, с. 17—25; 1971, № 8, с. 3—7.
255. *Roginsky S. Z., Zeldowich J. B.* Acta Phys.-Chim. URSS, 1934, v. 1, N 3/4, p. 595—610.
256. *Ройтер В. А., Юза В. А.* Кинетика и катализ, 1962, т. 3, № 3, с. 343—352.
257. *Боресков Г. К.* В кн.: Проблемы кинетики и катализа. XV. Механизм и кинетика гетерогенных реакций. М., «Наука», 1973, с. 27—39.
258. *Соколовский В. Д.* В кн.: Теоретические проблемы катализа. Новосибирск, Изд. ИК СО АН СССР, 1977, с. 33—55.
259. *Гольдштейн Н. Д., Мищенко Ю. А., Гельбштейн А. И.* Ж. физ. химии, 1972, т. 46, № 1, с. 106—110.
260. *Боресков Г. К.* Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 2, с. 374—382.
261. *Кулькова Н. В., Кузнец Э. В., Темкин М. И.* Докл. АН СССР, 1953, т. 90 № 6, с. 1067—1070.
262. *Боресков Г. К., Юрева Т. М., Сергеева А. С.* Кинетика и катализ. 1970. т. 11, № 6, с. 1476—1479.
263. *Ueno A., Onishi T., Tamari K.* Trans. Far. Soc., 1970, v. 66, N 3, p. 756—763.
264. *Ueno A., Yamamoto T., Onishi T., Tamari K.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 42, N 10, p. 3040.
265. *Некрасов Н. В., Гудков Б. С., Киперман С. Л.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, № 6, с. 1262—1268; № 11, 2456—2462.
266. *Matladze L. M., Nekrasov N. V., Gudkov B. S., Kiperman S. L.* Acta Chim. Hung., 1977, v. 92, p. 1, p. 73—83.
267. *Gucz L., Gudkov B. S., Tetenyi P. J.* Catalysis, 1972, v. 24, N 2, p. 187—196.
268. *Ugo R.* Catalysis Rev., 1975, v. 11, N 2, p. 225—297.
269. *Крылов О. В.* В кн.: Проблемы кинетики и катализа. XIII. Комплексообразование в катализе. М., «Наука», 1968, с. 141—199.
270. *Гарнетт Дж. Л.* В кн.: Механизм и кинетика сложных каталитических реакций. М., «Наука», 1970, с. 94—127.
271. *Крылов О. В.* Изв. отд. хим. н. Болг. Акад. наук, 1973, т. 6, № 1, 1—19.
272. *Шонов Д., Андреев А.* Химическая связь при адсорбции и катализе. I. Металлы. София, Изд-во БАН, 1975. 278 с.
273. *Казанский В. Б.* В кн.: Проблемы кинетики и катализа. XV. Механизм и кинетика гетерог. реакций. М., «Наука», 1973, с. 77—84.
274. *Темкин М. И.* В кн.: Проблемы кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, с. 484—495.
275. *Казанский В. Б., Чувылкин Н. Д.* Докл. АН СССР, 1975, т. 223, № 4, с. 910—913.
276. *Bodenstein M. Z.* Phys. Chem. 1913, B. 85, N 3, S. 329—397.
277. *Франк-Каменецкий Д. А.* Ж. физ. химии, 1940, т. 14, № 5—6, с. 695—700; Усп. химии, 1941, т. 10, № 4, с. 373—415.
278. *Боресков Г. К., Слинько М. Г., Филиппова А. Г.* Докл. АН СССР, 1953, т. 92, № 3, с. 353—356.
279. *Слинько М. Г., Бесков В. С., Дубяга Н. А.* Там же, 1972, т. 204, № 5, с. 1174—1177.
280. *Яблонский Г. С., Быков В. И., Акрамов Т. А.* В кн.: «Кинетика-2», т. 3, Новосибирск, 1975, с. 43—49.
281. *Слинько М. Г., Быков В. И., Яблонский Г. С., Акрамов Т. А.* Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 4, с. 876—879.
282. *Рогинский С. З.* Изв. АН СССР, отд. хим. наук, 1940, № 5, с. 601—616.
283. *Sinfelt J. H. A. I. Ch. E. Journ.*, 1973, v. 19, N 4, p. 673—683.
284. *Тимошенко В. И.* Канд. дисс. Новосибирск, ИК СО АН СССР, 1969. 186 с.
285. *Малиновская О. А., Тимошенко В. И., Иванов Е. И.* В кн.: Химреактор—5, т. 1, Уфа, 1974, с. 7—12.
286. *Саясов Ю. С., Васильева А. Б.* Ж. физ. химии, 1955, т. 29, № 5, с. 802—810.
287. *Акрамов Т. А., Яблонский Г. С.* В кн.: Математические проблемы химии, т. 1, Новосибирск, 1975, с. 180—186.
288. *Temkin M. I. J. Res. Inst. Catalysis, Hokk. Univ* 1968, v. 16, N 1, p. 355—365.

289. *Wagner C. Z.* phys. Chem., 1969, В. 64, N 1—4, S. 49—53.
290. *Темкин М. И., Морозов Н. М., Шапатина Е. Н.* Кинетика и катализ, 1963, т. 4, № 4, 565—573.
291. *Киперман С. Л.* В кн.: Гидрирование жиров, сахаров и фурфурола. Алма-Ата, «Казахстан», 1967, с. 14—38.
292. *Киперман С. Л., Каплан Г. И.* Кинетика и катализ, 1964, т. 5, № 5, с. 888—897.
293. *Гаджи-Касумов В. С., Киперман С. Л., Исагулянц Г. В., Баландин А. А.* Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 3, с. 609—613.
294. *Островский В. Е., Добровольский Н. Н.* В кн.: Основы предвидения каталитического действия, т. 2, М., «Наука», 1970, с. 50—57.
295. *Хасин А. В., Боресков Г. К.* Кинетика и катализ, 1969, т. 10, № 3, с. 613—620.
296. *Мамедов Э. А., Поповский В. В., Боресков Г. К.* Там же, № 4, с. 852—861.
297. *Марголис Л. Я.* Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М., «Химия», 1977. 361 с.
298. *Grabke H. J.* Ber. Bunzenges. Phys. Chem., 1965, В. 69, N 1, S. 48—57.
299. *Парравано Г.* В кн.: Электронные явления в адсорбции и катализе. М., «Наука», 1969, с. 175—191; *La Chim. e l'Ind.*, 1969, v. 51, N 9, p. 937—944.
300. *Happel J., Hnatow M. A.* Ann. N. Y. Acad. Sci., 1973, v. 213, p. 206—220.
301. *Happel J., Hnatow M. A., Kiang San, Oki S. YI.* Intern. Congress on Catalysis. London, 1976, Preprint B 13.
302. *Баландин А. А.* Мультиплетная теория катализа. Ч. 3, МГУ, 1970. 476 с.
303. *Хорьцунт Дз.* В кн.: Проблемы физ. химии. Вып. 2, ГХИ, М., 1959, с. 39—49.
304. *Horiuti J.* Ann. N. Y. Acad. Sci., 1973, v. 213, p. 5—30.
305. *Темкин М. И.* Докл. АН СССР, 1963, т. 152, № 1, с. 156—159.
306. *Темкин М. И.* В кн.: Научные основы подбора и производства катализаторов. Новосибирск, Изд. СО АН СССР, 1964, с. 46—67.
307. *Темкин М. И.* Докл. АН СССР, 1965, т. 165, № 3, с. 615—618.
308. *Темкин М. И.* В кн.: Всесоюзная конференция по хим. реакторам. Т. 4, Новосибирск, «Наука», 1966, с. 628—646.
309. *Темкин М. И.* В кн.: Механизм и кинетика сложных реакций. М., «Наука», 1970, с. 57—72.
310. *Фаркас А.* Ортоводород, пароводород и тяжелый водород. Пер. с англ. М.—Л. ОНТИ, 1936. 244 с.
311. *Гиббс Дж. В.* Термодинамические работы. Пер. с англ. Под ред. В. К. Семенченко. М.—Л., ГИТТЛ, 1950. 492 с.
312. *Brinkley S. R. J.* Chem. Phys., 1946, v. 14, N 4, p. 563—564.
313. *Буждан Я. М., Тимошенко В. И.* Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1966, т. 7, № 2, с. 3—15.
314. *Арис Р.* Оптимальное проектирование химических реакторов. Пер. с англ. Под ред. В. В. Кафарова. М.—Л., ИЛ, 1963. 238 с.
315. *Степанов Н. Ф., Ерлыкина М. Е., Филиппов Г. Г.* Методы линейной алгебры в физической химии. М., МГУ, 1976. 360 с.
316. *Мальцев А. И.* Основы линейной алгебры. Л., «Наука», 1970. 400 с.
317. *Боревич З. И.* Определители и матрицы. Изд. 2-е. М., «Наука», 1970, 200 с.
318. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике для научных работников и инженеров. Пер. с англ. Под ред. И. Г. Арамановича. М., «Наука», 1968. 720 с.
319. *Herten J., Froment G. F.* Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., 1968, v. 7, N 4, p. 516—526.
320. *Пятницкий Ю. И.* Усп. химии, 1976, т. 45, № 8, с. 1505—1532.
321. *Снаговский Ю. С., Любарский Г. Д., Островский Г. М.* Кинетика и катализ, 1966, т. 7, № 2, с. 258—265.
322. *Аmano A., Парравано Дж.* В кн.: Катализ. Труды I Международного конгресса. Пер. с англ. Под ред. А. А. Баландина и А. М. Рубинштейна. М., ИЛ, 1960, с. 806—817.
323. *Каган М. Я.* В кн.: Проблемы кинетики и катализа. VI. Гетерогенный катализ. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, с. 232—238.
324. *Гегенава Т. П., Киперман С. Л.* Всесоюзная конференция по механизму гетерогенно-каталитических реакций. М., 1974, препринт 55.

325. Даевдов Е. М., Харсон М. С., Киперман С. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, № 12, с. 2687—2694.
326. Даевдов Е. М., Гудков Б. С., Харсон И. С., Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, № 3, с. 650—653.
327. Хорицци Ю. В кн.: Катализ. Труды I Международного конгресса. Пер. с англ. Под ред. А. А. Баландина и А. М. Рубинштейна. М., ИЛ, 1960, с. 384—398.
328. Чередник Е. М., Апельбаум Л. О., Темкин М. И. Докл. АН СССР, 1967, т. 174, № 4, с. 891—894.
329. Corrigan T. E., Garver J. C., Rase H. F., Kirk R. S. Chem. Eng. Progr., 1953, v. 49, N 11, p. 603—610.
330. Campbell D. R., Wojciechowsky B. M. J. Catalysis, 1971, v. 20, N 2, p. 217—222; v. 23, N 3, p. 307—314.
331. Greensfelder B. S., Voge H. H., Good G. M. Ind. Eng. Chem., 1949, v. 41, N 11, p. 2573—2584.
332. Берэж К. Теория графов и ее применение. Пер. с франц. Под ред. И. Л. Вайнштейна. М., ИЛ, 1962. 319 с.
333. Харари Ф. Теория графов. Пер. с англ. Под ред. Г. П. Гаврилова. М., «Мир», 1973, 300 с.
334. Оре О. Теория графов. Пер. с англ. Под ред. Н. Н. Воробьева. М., «Наука», 1968. 352 с.
335. Уилсон А. Введение в теорию графов. Пер. с англ. Под ред. Г. П. Гаврилова. М., «Мир», 1977. 208 с.
336. Безденежных А. А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. Л., «Химия», 1973. 256 с.
337. Волькенштейн М. В., Гольдштейн Б. Н. Докл. АН СССР, 1966, т. 170, № 4, с. 963—965.
338. Яцимирский К. Б. Применение метода графов в химии. Киев, «Наукова Думка», 1971. 36 с. Теор. и эксп. химия, 1972, т. 8, № 1, с. 17—23.
339. Клибанов М. В., Слинко М. Г., Спивак С. И., Тимошенко В. И. Сб. Управляемые системы. Вып. 7. Новосибирск, 1970, с. 64—69.
340. Снаговский Ю. С., Аветисов А. К. Докл. АН СССР, 1971, т. 196, № 4, с. 878—881.
341. King E. L., Altman C. J. Phys. Chem., 1956, v. 60, N 10, p. 1375—1380.
342. де Бур Я. Динамический характер адсорбции. Пер. с англ. Под ред. В. М. Грязнова. М., ИЛ, 1962. 290 с.
343. Смирнов И. А., Морозов Н. М., Темкин М. И. Кинетика и катализ. 1965, т. 6, № 2, с. 351—352.
344. Темкин М. И. Ж. физ. химии, 1957, т. 31, № 1, с. 3—26.
345. Зыков А. А. Теория конечных графов. Новосибирск. «Наука», 1969. 342 с.
346. Темкин М. И. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 5, с. 1005—1010.
347. Мияхара К. 1-й Советско-японский семинар по катализу. Новосибирск, 1971, препринт 1.
348. Яблонский Г. С., Быков В. И. Докл. АН СССР, 1977, т. 233, № 4, с. 642—645. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 6, с. 1561—1567.
349. Малкин И. И., Островский Г. М., Снаговский Ю. С. IV Межд. конгресс по катализу. Симпозиум «Механизм и кинетика сложных реакций». М., 1968, препринт 6.
350. Horiuti J. J. Res. Inst. Catalysis, 1970, v. 20, N 3, p. 225—228.
351. Беранек Л. В кн.: Методы испытаний активности катализаторов. Материалы Координационного центра. Вып. 4. Новосибирск, 1975, с. 37—54.
352. Beranek L. In: Adv. in Catalysis, v. 24, N. Y., Acad. Press, 1975, p. 1—55.
353. Уэй Дж., Претэр Ч. В кн.: Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции. Пер. с англ. Под ред. А. А. Баландина и А. М. Рубинштейна. М., «Мир», 1965, с. 68—280.
354. Берман А. Д. Усп. химии, 1976, т. 45, № 11, с. 1921—1969.
355. Родигин Н. М., Родигина Э. Н. Последовательные химические реакции. М., Изд-во АН СССР, 1960. 138 с.
356. Петров Л., Шопов Д. Изв. отд. хим. н. Болг. Акад. наук, 1969, т. 2, № 4, с. 903—912.

357. Эренбург Р. Г. Докл. АН СССР, 1973, т. 211, № 5, с. 1149—1152.
358. Фрумкин А. Н. Докл. АН СССР, 1958, т. 119, № 2, с. 318—321.
359. Matsuda M., Horiuti J. J. Res. Inst. Catalysis, 1962, v. 10, N 1, p. 14—23.
360. Happel J. Ibid., 1968, v. 16, p. 305—322; 1974, v. 22, N 3, p. 206—211; 1976, v. 24, N 1, p. 71.
361. Аткинс Р., Ханнел Дж. IV Межд. Конгресс по катализу. Симпозиум «Механизм и кинетика сложных каталитических реакций». М., 1968, препринт 4. Ind. Eng. Chem., Fundam., 1970, v. 9, N 1, p. 11—18.
362. Oki S., Happel J., Hnatow M., Kaneko Y. In: Catalysis, v. 1 (Proc. V Intern. Congress on Catalysis), Ed. J. W. Hightower, Amsterdam, North Holl., 1975, p. 173—182.
363. Happel J. Catalysis Rev., 1972, v. 6, N 2, p. 221—260.
364. Happel J., Kambolz K., Walsh D., Strangio V. Ind. Eng. Chem., Fundam., 1973, v. 12, N 3, p. 263—267.
365. Слинько М. Г., Яблонский Г. С. В кн.: Проблемы кинетики и катализа. XVII. Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенных системах. М., «Наука», 1977, с. 154—170.
366. Темкин М. И. Кинетика и катализ, 1976, т. 17, № 5, с. 1095—1099.
367. Европин В. А., Кулькова Н. В., Темкин М. И. Ж. физ. химии, 1956, т. 30, № 2, с. 348—365.
368. Bokhoven C., Gorgels M. J., Mars P. Trans. Far. Soc., 1959, v. 55, N 2, p. 315—323.
369. Tanaka K., Yamamoto O., Matsuyama A. In: Proc. III Intern. Congress on Catalysis, v. 1. Amsterdam, North Holl., 1965, p. 676—687.
370. Tanaka K., Matsuyama A. J. Res. Inst. Catalysis, 1971, v. 19, N 2, p. 63—84.
371. Kaneko Y., Odonako H. Ibid., 1965, v. 13, N 1, p. 29—43; 1966, v. 14, N 3, p. 213—223.
372. Боресков Г. К. Докл. АН СССР, 1959, т. 129, № 3, с. 607—609.
373. Боресков Г. К., Василевич А. А. Кинетика и катализ, 1960, т. 1, № 1, с. 69—82.
374. Злотина Н. Е., Киперман С. Л. Там же, 1967, т. 8, № 6, с. 1335—1341.
375. Хоменко А. А., Апельбаум Л. О., Шуб Ф. С. Там же, 1970, т. 11, № 6, с. 1480—1485.
376. Исагулянц Г. В., Климов А. П., Хайрудинов И. Р., Дербенцев Ю. И. Там же, 1973, т. 14, № 5, с. 1309—1314.
377. Хайрудинов И. Р. Канд. дисс. МИНХ и ГПИ. М., 1972. 127 с.
378. Темкин М. И. Совещание по изотопному обмену на твердых катализаторах. Новосибирск, 1973, препринт. 1; App. N. Y., Acad. Sci., 1973, v. 213, p. 79—89.
379. Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 1, с. 81—89.
380. Боресков Г. К. Там же, 1962, т. 3, № 4, с. 470—480.
381. Темкин М. И., Киперман С. Л., Лукьянова Л. И. Докл. АН СССР, 1950, т. 74, № 4, с. 763—766.
382. Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1972, т. 3, № 3, с. 625—639.
383. Киперман С. Л. В кн.: Испытания активности катализаторов. Труды Координационного центра СЭВ, вып. 4. Новосибирск, 1975, с. 7—36.
384. Киперман С. Л. В кн.: Гетерогенный и гомогенный катализ. Труды ИОКЭ АН КазССР, 1976, т. 13, с. 3—26.
385. Башкирова С. Г., Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1970, т. 11, № 3, с. 631—637.
386. Мамедов А. Х., Харсон М. С., Киперман С. Л. и др. Аз. хим. ж. 1978, № 3, с. 11—15.
387. Крейле Д. Р., Славинская В. А., Шиманская М. В. Кинетика и катализ, 1969, т. 10, № 3, с. 565—569.
388. Бутковский М. Э., Гайдай Н. А., Кольцов Н. И., Киперман С. Л. и др. Нефтехимия, 1977, т. 17, № 2, с. 203—210.
389. Бейсембаева З. Т., Попов Н. И., Киперман С. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, № 1, с. 37—42.
390. Левин Д. З., Беспрозванный М. А., Меламед Ф. А., Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 6, с. 1455—1463.

391. Takeuchi A., Miyahara K. J. Res. Inst. Catalysis, 1974, v. 21, N 2, p.132—136.
392. Славинская В. А., Милман И. А., Дзиллома Э. Е. и др. В кн.: Парциальное окисление углеводородов. Математические и методические вопросы кинетики. Новосибирск, 1973, с. 84—95.
393. Ризаев Р. Г., Шейнин В. Е., Мехтиев С. Д. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 6, с. 1496—1503.
394. Кольцов Н. И. Канд. дисс. М., ИОХ АН СССР, 1977. 178 с.
395. Лебедев Н. Н., Манаков М. Н., Швеиц В. Ф. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М., «Химия», 1975. 478 с.
396. Ильченко Н. И., Голодец Г. И. В кн.: Катализ и катализаторы, вып. 11, Киев, «Наукова Думка», 1974, с. 3—17.
397. Пятницкий Ю. И., Воротынцева В. М., Голодец Г. И. Там же, с. 35—43.
398. Голодец Г. И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев, «Наукова Думка», 1977. 460 с.
399. Левин Д. З. Канд. дисс. М., ИОХ АН СССР, 1973. 142 с.
400. Кольцов Н. И., Киперман С. Л. Теор. и эксп. химия, 1977, т. 13, № 5, с. 630—637.
401. Weekman V. W. Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., 1969, v. 8, N 3, p. 385—391.
402. Weekman V. W., Nace D. M. A. I. Ch. E. Journ., 1970, v. 16, N 3, p. 397—404.
403. Roberts G. W. Chem. Eng. Sci. 1972, v. 27, N 7, p. 1409—1420.
404. Герасимов Я. И. и др. Курс физической химии, т. 1, с. 285, М., Госхимиздат, 1963. 624 с.
405. Калашиников Я. А. Докл. АН СССР, 1968, т. 182, № 2, с. 382—385.
406. Мальцев А. Н., Еремин Е. Н. Вестн. МГУ Химия, 1970, № 2, с. 166—173.
407. Prigogine I., Outer P., Herbo C. J. Phys. Coll. Chem., 1948, v. 52, N 2, p. 321—331.
408. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Изд. 2-е, М., «Наука», 1967. 482 с.
409. Султанов А. С. Химическая теория катализа Д. И. Менделеева и ее дальнейшее развитие. Ташкент, Изд-во АН Уз.ССР, 1961. 100 с.
410. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. Пер. с англ. Под ред. Н. С. Акулова. М., ИЛ, 1960. 127 с.
411. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. Пер. с нем. Под ред. А. В. Лыкова. М., «Мир», 1967. 544 с.
412. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. Пер. с англ. Под ред. Ю. А. Чизмадзе. М., «Мир», 1973. 280 с.
413. Бахарева Н. Ф. Докл. АН СССР, 1960, т. 135, № 2, с. 350—353.
414. Vak T. A. In: Adv. in Chem. Phys., v. 3, Ed. I. Prigogine. N. Y., London, Intersci. Publ., 1961, p. 33—57.
415. Tolman R. Principles of Statistical Mechanics. Oxford, Clarendon Press, 1938. 660 p.
416. Зоммерфельд А. Термодинамика и статистическая физика. Пер. с нем. М., ИЛ, 1955, 480 с.
417. Fowler R. H. Statistical Mechanics. Cambridge Univ. Press, 1936. 864 p.
418. Krupka R. M., Kaplan H., Laidler K. J. Trans. Faraday Soc., 1966, v. 62, N 10, p. 2754—2759.
419. Каган М. Я. Докл. АН СССР, 1950, т. 74, № 1, с. 61—64.
420. Ройтер В. А. Укр. хим. ж., 1953, т. 19, № 2, с. 119—127.
421. Баландин А. А. ЖРФХО, сер. хим., 1929, т. 61, № 6, с. 909—937.
422. Баландин А. А. Докл. АН СССР, 1954, т. 97, № 3, 449—452.
423. Ерофеев Б. В. В кн.: Поверхностные хим. соединения и их роль в явлениях адсорбции. М., МГУ, 1957, с. 324—328.
424. Ландау М. А. В кн.: Труды Ин-та нефти, т. 14, Изд-во АН СССР, М., 1960, с. 127—135.
425. Легенченко А. И. Ж. физ. хим., 1950, т. 24, № 3, с. 311—320.
426. Vaur E. Helv. Chim. Acta, 1934, v. 17, N 3, p. 504—510.
427. Scrabal A. Z. Elektrochem., 1937, B. 43. N 5, S. 309—318.
428. Киперман С. Л., Гаджи-Касумов В. С. Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, № 6, с. 1110—1113.

429. *Happel J.* Chem. Eng. Sci., 1967, v. 22, N 3, p. 479—480.
430. *Элотива Н. Е., Киперман С. Л.* Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 2, с. 393—400.
431. *Мамаладзе Л. М., Киперман С. Л.* Там же, 1975, т. 16, № 6, с. 1501—1508.
432. *Медведева О. Н., Бадриан А. С., Киперман С. Л.* Там же, 1976, т. 17, № 6, с. 1530—1536.
433. *Нахманович М. Л., Морозов Н. М., Темкин М. И., Буадзе Л. Г.* Докл. АН СССР, 1963, т. 148, № 6, с. 1346—1349.
434. *Кулькова Н. В., Темкин М. И.* Ж. физ. химии, 1949, т. 23, № 6, ст. 695—713.
435. *Бодров И. М., Апелъбаум Л. О., Темкин М. И.* Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 2, с. 379—382; № 4, с. 821—828.
436. *Баландин А. А., Киперман С. Л.* Ж. физ. химии 1957, т. 1, № 1, с. 139—149.
437. *Kiperman S. L.* In: Proc. III Intern. Congress on Catalysis, v. 1, Amsterdam, North Holl., 1965, p. 603—613.
438. *Гайдай Н. А., Киперман С. Л., Тихомиров М. В.* В кн.: Проблемы кинетики и катализа. XIV. Хемосорбция и ее роль в катализе. М., «Наука», 1970, с. 135—192.
439. *Померанцев В. М.* В кн.: Процессы с участием молекулярного водорода. Изд. ИК СО АН СССР, Новосибирск, 1973, с. 35—41.
440. *Боресков Г. К.* Катализ в производстве серной кислоты. М.—Л., ГХИ, 1954. 348 с.
441. *Померанцев В. М.* Ж. прикл. химии, 1970, т. 43, № 2, с. 423—426.
442. *Киперман С. Л., Баландин А. А., Давыдова И. Р.* В кн.: Кинетика и катализ, М., Изд-во АН СССР, 1960, с. 140—152; Изв. АН СССР, ОХН, 1957, № 9, с. 1129—1132.
443. *Gonzalez O. D., Parravano G. J.* Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, N 18, p. 4533—4537.
444. *Кулькова Н. В., Темкин М. И.* Ж. физ. химии, 1962, т. 36, с. 1731—1734.
445. *Кулькова Н. В., Темкин М. И.* Там же, 1957, т. 31, № 9, с. 2017—2025.
446. *Ильченко Н. И., Голодец Г. И., Пятницкий Ю. И., Ройтер В. А.* Докл. АН СССР, 1969, т. 187, № 5, с. 1085—1088.
447. *Бортнер М., Парравано Г.* В кн.: Катализ. Труды I Межд. конгресса. Пер. с англ. Под ред. А. А. Баландина и А. М. Рубинштейна. М., ИЛ, 1960, с. 480—490.
448. *Гайдай Н. А., Дзагидзе Н. Ш., Киперман С. Л.* Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 4, с. 954—960.
449. *Гайдай Н. А., Киперман С. Л.* Там же, 1974, т. 15, № 4, с. 954—961.
450. *Гришталек Л. И., Бабернич Л., Гуци Л.* Там же, с. 974—978.
451. *Kraus M.* In: Adv. in Catalysis, v. 17, N. Y., Acad. Press, 1967, p. 75—99.
452. *Бренстед Дж. Н.* В кн.: Новые идеи в катализе. Сборник I. Л., ГХИ, 1933, с. 194—204.
453. *Taylor H. S. Z.* Elektrochem., 1914, v. 20, N 7, p. 201—204.
454. *Evans M. L., Polanyi M.* Trans. Faraday Soc., 1936, v. 32, N 9, p. 1333—1360; 1938; v. 34, N 1, p. 11—24.
455. *Сабо З. Г.* В кн.: Химическая кинетика и цепные реакции. М., «Наука», 1966, с. 46—60.
456. *Horiuti J., Polanyi M.* Acta Phys.-Chim. URSS, 1935, v. 2, N 4, p. 505—532.
457. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.* Введение в электрохимическую кинетику. М., «Вышш. школа», 1975. 416 с.
458. *Applebay A.* Surf. Sci., 1971, v. 27, N 1, p. 225—229.
459. *Кришталек Л. И.* Ж. физ. химии, 1967, т. 41, № 11, с. 2883—2885.
460. *Боресков Г. К.* Катализ, ч. 1 и 2. Новосибирск, «Наука», 1971. 268 с.
461. *Соколов Н. Д.* Докл. АН СССР, 1957, т. 112 № 4, с. 710—713.
462. *Темкин М. И.* Ж. физ. химии, 1941, т. 15, № 3, с. 296—332.
463. *Киперман С. Л.* Кинетика и катализ, 1966, т. 7, № 4, с. 640—649.
464. *Киперман С. Л.* Докт. дисс. М., ИОХ АН СССР, 1965. 395 с.
465. *Боресков Г. К.* Докл. АН СССР, 1959, т. 127, № 3, с. 591—594.
466. *Боресков Г. К.* Ж. физ. химии, 1958, т. 32, № 12, с. 2739—2747; 1959, т. 33, № 9, с. 1969—1975.

467. Войкина Н. В., Богданова О. К., Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 2, с. 518—519.
468. Беляев В. Д., Слинько М. М., Слинько М. Г., Тимошенко В. И. Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 5, с. 1098—1100.
469. Баландин А. А. Мультиплетная теория катализа. Ч. 1, М., МГУ, 1963. 104 с. Ч. 2, 1964. 244 с.
470. Hirschfelder J. O. J. Chem. Phys., 1941, v. 9, N 5, p. 645—653.
471. Laidler K. J., Shuler K. E. Chem. Rev., 1951, v. 48, N 2, p. 153—224.
472. Баландин А. А., Толстомятова А. А. Ж. физ. химии, 1956, т. 30, № 6, с. 1367—1375; № 7, с. 1636—1646.
473. Боресков Г. К. В кн.: Проблемы кинетики и катализа. XI. Научные основы подбора катализаторов. М., «Наука», 1966, с. 45—55.
474. Поповский В. В. В кн.: Теоретические проблемы катализа. Новосибирск, Изд. ИК СО АН СССР, 1977, с. 81—100.
475. Makishima S., Yoneda Y., Saito Y. Actes II Congres Intern. de Katalyse, v. 1, Paris, Technip 1961, p. 617—639.
476. Fahrenfort I., van Reijen L. L., Sachtler W. M. H. Trans. Far. Soc. 1960, v. 64, N 2, p. 216—222.
477. Ройтер В. А., Голодец Г. И. В кн.: Проблемы кинетики и катализа. XI. Научные основы подбора катализаторов. М., «Наука», 1966, с. 56—65.
478. Ройтер В. А., Голодец Г. И., Пятницкий Ю. И. В кн.: Основы предвидения каталитической активности, т. 1, М., «Наука», 1970, с. 365—374.
479. Иоффе И. И., Решетов В. А., Добровольский А. М. Расчетные методы в прогнозировании активности гетерогенных катализаторов. Л., «Химия», 1977, 204 с.
480. Taft R. M. J. Am. Chem. Soc. 1953, v. 75, N 17, p. 4231—4238.
481. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций. Л., «Химия», 1967. 356 с.
482. Кохлефл К., Краус М., Бажант В. В кн.: Основы предвидения каталитической активности, т. 2, М., «Наука», 1970, с. 418—424.
483. Boudart M. Chem. Eng. Progr. 1961, v. 57, N 8, p. 33—41.
484. Kraus M. In: III Katalyse—Konferenz DDR. Tagungsberichte. B. 2. Berlin, 1974, S. 194—198.
485. Knozinger H., Buhl H. Z. Naturforschung, 1969, B. 24, N 3, S. 290—293.
486. Hajek M., Duchet D. C., Kochloeft K. Coll. Chem. Czechosl. Comm., 1970, v. 35, N 8, p. 2258—2274.
487. Matsumoto H., Take J. J., Yoneda Y. J. Catalysis, 1970, v. 19, N 2, p. 113—119.
488. Lopez F. J., Andreu P., Blassini A. e. a. Ibid., v. 18, N 2, p. 233—235.
489. Темкин М. И. В кн.: Гетерогенный катализ в хим. промышленности. М., Госхимиздат, 1955, с. 256—270.
490. Гоникберг М. Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях. Изд. 3-е. М., «Химия», 1969. 428 с.
491. Ходаков Ю. С., Берлин А. А., Каляев Г. И., Миначев Х. М. Теор. и эксп. химия, 1969, т. 5, № 5, с. 631—637.
492. Островский В. Е. Усп. химии, 1976, т. 45, № 5, с. 849—876.
493. Снаговский Ю. С. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, № 6, с. 1435—1441; 1976, т. 17, № 1, с. 92—100; 1978, т. 19, № 4, с. 932—941.
494. Aharoni C., Tompkins F. C. In: Adv. in Catalysis, v. 21, N. Y., Acad. Press, 1970, p. 1—49.
495. Hayward D. O. In: Chemisorption & Reactions on Metallic Films, v. 1, Ed. J. R. Anderson, London, N. Y., Acad. Press, 1971, p. 296—326.
496. Anderson J. R., Baker B. G. Ibid., v. 2, p. 1—210.
497. Somorjai G. A. Principles of Surface Chemistry. N. Y., Prentice—Hall. 1972. 293 p.
498. Росс С. В кн.: Межфазовая граница газ—твердое тело. Пер. с англ. Под ред. А. В. Киселева. М., «Мир», 1970, с. 404—413.
499. Volter J. Disc. Far. Soc., 1966, N 41, p. 56—57.
500. Woodward J. W., Lindgren R. G., Corcoran W. H. J. Catalysis, 1972, v. 25, N 2, p. 292—301.

501. *Baker B. G., Fox P. G.* Trans. Far. Soc. 1965, v. 61, N 9, p. 2001—2012.
502. *Шимулис В. И.* Кинетика и катализ, 1966, т. 7, № 3, с. 498—507.
503. *Шимулис В. И., Фролов П. П., Зенит Х. А. и др.* Там же, 1970, т. 11, № 4, с. 1075—1077.
504. *Кислюк М. У., Шуб Б. Р.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, № 11, с. 2414—2418.
505. *Taylor H. S. Z. Elektrochem.* 1929, B 35, N 9, S. 542—549; *Acta Phys.-Chim. URSS*, 1934, v. 1, N 3/4, p. 397—406.
506. *Федянин В. К.* Кинетика и катализ, 1969, т. 10, № 6, с. 1391—1392. *Ж. физ. химии*, 1970, т. 44, № 2, с. 495—498; 1971, т. 45, № 11, с. 2867—70.
507. *Снаговский Ю. С., Вардомский Е. Ю., Зыскин А. Г.* Теор. и эксп. химия, 1974, т. 10, № 4, с. 480—486.
508. *Брегер А. Х., Жуховицкий А. А.* *Ж. физ. химии*, 1947, т. 21, № 4, с. 423—430.
509. *Темкин М. И.* 1-й Советско-японский семинар по катализу. Новосибирск, 1971, препринт 16.
510. *Темкин М. И.* Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 3, с. 555—565.
511. *Шаховская Л. И., Рудницкий Л. А., Кулькова Н. В., Темкин М. И.* Там же, 1970, т. 11, № 2, с. 467—478.
512. *Рудницкий Л. А., Беренгартен М. Г.* Там же, 1972, т. 13, № 1, с. 115—123.
513. *Боресков Г. К., Хасин А. В.* Там же, 1964, т. 5, № 5, с. 956—957.
514. *Островский В. Е., Кулькова Н. В.* Докл. АН СССР, 1965, т. 161, № 6, с. 1375—1377.
515. *Рачковский Э. Э., Хасин А. В., Колчанова В. М. и др.* Там же, 1972, т. 206, № 6, с. 1398—1401.
516. *Bräcker F. J., Wedler G.* Disc. Far. Soc., 1966, N 41, p. 87—94.
517. *Фрумкин А. Н., Шлыгин А. И.* Изв. АН СССР. Отд. мат. и ест. наук, сер. хим., 1936, № 5, с. 773—791.
518. *Хориutti Ю., Тойа Т.* Кинетика и катализ, 1963, т. 4, № 1, с. 3—23.
519. *Хориutti Д., Тоя Т.* В кн.: Поверхностные свойства твердых тел. Пер. с англ. Под ред. В. Ф. Киселева, М., «Мир», 1972, с. 11—103.
520. *Brunauer S.* In: Solid Surfaces & Gas—Solid Interface. Adv. in Chem., Ser. 33, Ed. Am. Chem. Soc. Washington, 1961, p. 5—17.
521. *Боресков Г. К.* В кн.: Всесоюзная конференция по химическим реакторам, т. 4, Новосибирск, «Наука», 1966, с. 607—627.
522. *Боресков Г. К.* Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 3, с. 543—554; 1976, т. 17, № 1, с. 45—50.
523. *Розовский А. Я., Каган Ю. Б.* В кн.: Основы предвидения каталитического действия, т. 2, М., «Наука», 1970, с. 319—326.
524. *Wood B. J., Wise H., Yolles R. S. J.* Catalysis, 1969, v. 15, N 4, p. 355—362.
525. *Wojciechowsky B. M.* Catalysis Rev., 1974, v. 9, N 1, p. 79—113.
526. *Ehrlich G.* Disc. Far. Soc., 1966, N 41, p. 7—13, 112.
527. *Ertl G.* Ibid., p. 72.
528. *Poneš V., Černý S., Knor Z. J.* Catalysis, 1965, v. 4, N 4, p. 485—498.
529. *Грязнов В. М., Ягдовский В. Д., Шимулис В. И.* Кинетика и катализ, 1961, т. 2, № 2, с. 221—227.
530. *Темкин М. И., Левич В. Г.* *Ж. физ. химии*, 1947, т. 21, № 12, с. 1441—1457.
531. *Темкин М. И.* Докл. АН СССР, 1965, т. 161, № 1, с. 160—163.
532. *Davis R. T. J.* Am. Chem. Soc., 1946, v. 68, N 8, p. 1395—1402.
533. *Emmett P. H., Brunauer S.* Ibid., 1934, v. 56, N 1, p. 35—41.
534. *Рогинский С. З.* Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1948. 644 с.
535. *Темкин М. И.* В кн.: Проблемы кинетики и катализа. VI. Гетерогенный катализ. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, с. 54—65.
536. *Rudnitsky L. A., Alexeyev A. M. J.* Catalysis, 1975, v. 37, N 2, p. 232—239.
537. *Куперман С. Л.* *Ж. физ. химии*, 1947, т. 21, № 12, с. 1435—1448.
538. *Рогинский С. З., Тодес О. М.* В кн.: Проблемы кинетики и катализа. VII. Статистические явления в гетерогенных системах. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, с. 336—359.
539. *Баландин А. А.* Докл. АН СССР, 1953, т. 93, № 1, с. 55—58; № 2, с. 273—276; № 3, с. 475—478.

540. Темкин М. И. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, № 6, с. 1461—1464.
541. Войкина Н. В., Аветисов А. К., Богданова О. К., Киперман С. Л. Там же, с. 1524—1533.
542. Щибря Г. Г., Морозов Н. М., Темкин М. И. Там же, 1965, т. 6, № 6, с. 1057—1068; 1115—1117.
543. Снаговский Ю. С., Аветисов А. К. Там же, 1972, т. 13, № 4, с. 1070—1072.
544. Давыдова И. Р., Киперман С. Л. Там же, 1965, т. 6, № 1, с. 137—143.
545. Germain J. E., Bourgeois Y. B. Bull. Soc. Chim. France, 1961, № 3, p. 521—525.
546. Любарский Г. Д., Авдеева Л. Б., Кулькова Н. В. Кинетика и катализ, 1962, т. 3, № 1, с. 123—132.
547. Сокольский Д. В., Сокольская А. М. Металлы—катализаторы гидрогенизации. Алма-Ата, «Наука», КазССР, 1970. 436 с.
548. Ван Хардевелд Р., Хартог Ф. В кн.: Основы предвидения каталитического действия, т. 2, М., «Наука», 1970, с. 275—286.
549. Будар М. Там же, с. 295.
550. де Бур Я. Х. Там же, т. 1, с. 11—16; Vacuum, 1966, v. 16, N 6, p. 309—311.
551. Aris R. J. Catalysis, 1971, v. 22, N 2, p. 282—284.
552. Sermon P. A., Bond G. C. Catalysis Rev. 1974, v. 8, N 2, p. 211—239.
553. Briggs D., Dewing J., Jones C. J. J. Catalysis, 1973, v. 29, N 1, p. 183—185.
554. Махлис Л. А., Вассерберг В. Э. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, № 3, с. 493—497.
555. Bernasek S. C., Siekhaus W. J., Somorjai G. A. Phys. Rev. Letters, 1973, v. 30, N 24, p. 1202—1204.
556. Gomer R. Disc. Far. Soc. 1959, N 28, p. 23—27.
557. Sweet F., Rideal E. K. Proc. Roy. Soc. A 1960, v. 257, N 1290, p. 291—301.
558. Satterfield Ch. N., Iino H. Ind. Eng. Chem. Fundam. 1968, v. 7, N 2, p. 214—218.
559. Саттерфилд Ч. Массопередача в гетерогенном катализе. Пер. с англ. М., «Химия», 1976. 240 с.
560. Борескова Е. Г., Кучаев В. Л., Темкин М. И. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, № 4, с. 973—979.
561. Гончарук В. В., Голодец Г. И., Ройтер В. А. Теор. и эксп. химия, 1968, т. 4, № 5, с. 628—633.
562. Eley D. D., Norton P. R. Disc. Far. Soc. 1966, N 41, p. 135—148.
563. l'Homme G. A., Boudart M., D'Or L. Bull. Cl. Sci. Acad. Roy. Belg., 1966, v. 52, N 10, p. 1249—1270.
564. Taylor G. F., Thomson J. J., Webb G. J. Catalysis, 1968, v. 12, N 2, p. 150—156; 191—197.
565. Боресков Г. К., Маршинева В. И., Соколовский В. Д. Докл. АН СССР, 1973, т. 202, № 2, с. 371—374.
566. Parravano G. Catalysis Rev., 1969, v. 3, N 2, p. 207—239.
567. Белоусов В. М. Теор. эксп. химия, 1972, т. 8, № 1, с. 24—31.
568. Белоусов В. М., Рокос И. Д. Там же, № 5, с. 635—640.
569. Крылов О. В., Берман А. Д. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 1, с. 122—125.
570. Sheintuch M., Schmitz R. A. Cat. Rev. 1977, v. 15, N 1, p. 107—172.
571. Беляев В. Д., Слинью М. М., Тимошенко В. И., Слинью М. Г. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, № 2, с. 555; In: Proc. VI Intern. Congress on Catalysis, v. 2, London, 1976, Preprint B—15.
572. Hugo P., Jakubith M. Chem. Ing. Technik., 1972, v. 44, N 6, p. 383—387.
573. Beusch H., Fieguth P., Wicke E. Ibid., N 7, p. 445—449.
574. McCarthy E., Zahredin J., Kuczynski G. C., Carberry J. J. J. Catalysis, 1975, v. 39, N 1, p. 29—35.
575. Альтишлер О. В., Берман А. Д., Цитовская И. Л. и др. Всесоюзная конференция по механизму гетерогенно-каталитических реакций. М., 1974, препринт 77.
576. Кадушин А. А., Коцев Н. К., Крылов О. В. Там же, препринт 102.
577. Kobayashi H., Kobayashi M. Catal. Rev., 1974, v. 10, N 1, p. 139—176.
578. Bennett C. O. Ibid., 1976, v. 13, N 1, p. 121—148.

579. Ohlmann G. Z. Chem., 1974, v. 14, N 6, p. 222—230.
580. Ионов Ю. В., Кулькова Н. В. Кинетика и катализ, 1974, т. 15, № 5, с. 1365—1367.
581. Каган Ю. Б., Пономаренко А. А., Розовский А. Я. Там же, 1966, т. 7, № 4, с. 679—687.
582. Шуб Ф. С., Хоменко А. А., Апельбаум Л. О., Темкин М. И. В кн.: «Кинетика—2». Новосибирск, 1975, т. 1, с. 13—20.
583. Володин Ю. Е., Барелко В. В. Там же, с. 21—28.
584. Штырков В. Н., Козлова Г. А., Каюмов Р. П. и др. Там же, т. 1, с. 119—126.
585. Волькенштейн М. В., Гольдштейн Б. Н., Стефанов В. Е. Молекулярная биология, 1967, т. 1, № 1, с. 52—58.
586. Гельштейн А. И., Слинько М. Г., Щеглова Г. Г. и др. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 3, с. 709—718.
587. Штырков В. Н., Козлова Г. А. и др. Всесоюзная конференция по механизму гетерогенно-каталитических реакций. М., 1974, препринт 92.
588. Тимошенко В. И., Буянов Р. А., Слинько М. Г. Докл. АН СССР, 1970, т. 193, № 3, с. 638—640.
589. Гаджи-Касумов В. С. и др. В кн.: «Кинетика-2», Новосибирск, 1975, т. 2, с. 162—167.
590. Шмулевич Э. А., Баснер М. Е., Большаков Д. А. и др. Там же, с. 175—183.
591. Бальжинимаев Б. С., Шмелева М. А., Тимошенко В. И. и др. Там же, т. 3, с. 85—91.
592. Бутовский М. Э., Гайдай Н. А., Кольцов Н. И., Киперман С. Л. и др. Промышленность СК, 1976, № 12, с. 10—12.
593. Бутовский М. Э., Гайдай Н. А., Киперман С. Л. и др. Нефтехимия, 1977, т. 17, № 3, с. 371—374; Кинетика и катализ 1977, т. 18, № 6, с. 1463—1472.
594. Carra S., Forni L. Catal. Rev., 1971, v. 5, N 2, p. 159—198.
595. Levenspiel O. J. Catalysis, 1972, v. 25, N 2, p. 265—272.
596. Яблонский Г. С., Быков В. И. Кинетика и катализ, 1976, т. 17, № 1, с. 102—107; Теор. и эксп. химия, 1978, т. 14, № 4, с. 467—473.
597. Быков В. И., Яблонский Г. С., Слинько М. Г. Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 6, с. 1356—1359.
598. Bakshi K. C., Gavalas R. A. I. Ch. E. Journ., 1975, v. 21, N 3, p. 494—500.
599. Wedding B., Farrauto R. Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., 1974, v. 13, N 1, p. 45—46.
600. Пешев О. Изв. отд. х. н. Болг. Акад. наук, 1973, т. 6, № 4, с. 725—730.
601. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. Изд. 2-е. М., Физматгиз, 1959. 700 с.
602. Rosner D. E. AIAA Journ., 1964, v. 2, N 4, p. 593—616.
603. Carberry J. J. Cat. Rev. 1969, v. 3, N 1, p. 61—92.
604. Rajadhyaksha R. A., Doraiswamy L. K. Ibid., 1976, v. 13, N 2, p. 209—258.
605. Боресков Г. К. В кн.: Проблемы кинетики и катализа. VI. Гетерогенный катализ. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, с. 404—425.
606. Франк-Каменецкий Д. А. Там же, с. 363—374.
607. Rosner D. E. Chem. Eng. Sci., 1966, v. 21, N 3, p. 223—239.
608. Слинько М. Г. В кн.: Научные основы подбора и производства катализаторов. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1964, с. 68—74.
609. Иоффе И. И., Письмен Л. М. Инженерная химия гетерогенного катализа. Изд. 2-е, Л., «Химия», 1972. 464 с.
610. Левин Д. Э., Бесков В. С., Киперман С. Л. и др. В кн.: Процессы с участием молекулярного водорода. Изд. ИК СО АН СССР. Новосибирск, 1973, с. 81—91.
611. Petersen E. E. Chemical Reaction Analysis N. Y., Prentice—Hall, 1965. 276 p.
612. Бубен Н. Я. В кн.: Сборник работ по физической химии. М., Изд-во АН СССР, 1947, с. 148—153.
613. Засорин А. П., Атрошенко В. И. В кн.: Химическая технология. Межвед. сб. № 12, Харьков, ХГУ, 1969, с. 139—142.
614. Tanaka H., Nishiwaki N., Hirata M. A. I. Ch. E. Journ., 1967, v. 13, N 1, p. 194—198.

615. *Боресков Г. К., Слинко М. Г.* Хим. промышл., 1956, № 2, с. 5—8.
616. *Елович С. Ю.* В кн.: Проблемы кинетики и катализа. VI. Гетерогенный катализ. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1949, с. 375—403.
617. *Patel E., Smith J. M. J.* Catalysis, 1975, v. 40, N 3, p. 383—390.
618. *Давыдова И. Р., Николаева Н. В., Киперман С. Л.* Кинетика и катализ, 1963, т. 4, № 4, с. 603—615.
619. *Мировская Б. М., Бадриан А. С., Киперман С. Л. и др.* Хим. промышл., 1974, № 8, с. 572—577.
620. *Кучеров А. И., Кольцов Н. И., Медведева О. Н., Бесков В. С.* В кн.: Труды ГИАП, вып. 37, 1975 с. 55—60.
621. *Чередниченко В. М., Темкин М. И.* Ж. физ. химии, 1957, т. 31, № 1, с. 157—164.
622. *Weiss P. B., Hicks J. S.* Chem. Eng. Sci., 1962, v. 17, N 3, p. 265—271.
623. *Дряхлов А. С., Бесков В. С., Киперман С. Л.* Хим. промышл. 1977, № 1, с. 21—24.
624. *Иванов А. А., Боресков Г. К., Бесков В. С.* В кн.: Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе. Новосибирск, «Наука», 1970, с. 205—216.
625. *Бесков В. С., Малиновская О. А.* Там же, с. 59—74.
626. *Шамеко Н. И., Стрельцов О. А.* Теор. и эксп. химия, 1967, № 3, № 2, с. 196—203; 1969, т. 5, № 2, с. 210—215.
627. *Зельдович Я. Б.* Ж. физ. химии, 1939, т. 13, № 1, с. 163—169.
628. *Thiele E. W.* Ind. Eng. Chem. 1939, v. 31, № 7, p. 916—921.
629. *Монтарналь Р.* В кн.: Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе. Новосибирск, «Наука», 1970, с. 93—105.
630. *Уилер Э.* В кн.: Катализ. Вопросы теории и методы исследования. М. ИЛ., 1955, с. 479—563; In: Catalysis, v. 2, Ed. P. H. Emmett. N. Y., Acad. Press, 1955, p. 105—166.
631. *Rajadhyaksha R. A., Vasudeva K., Doraiswamy L. K.* Chem. Eng. Sci., 1976, v. 41, N 1, p. 61—71.
632. *Gerhard E. R., Likins M. R.* AICh. E. Journ. 1976, v. 22, N 3, p. 593—594.
633. *Schneider P., Mitschka P.* Chem. Eng. Sci. 1966, v. 21, N 5, p. 455—463; Coll. Czech. Chem. Comm. 1966, v. 31, N 9, p. 3677—3701.
634. *Недумова Е. С., Боресков Г. К., Слинко М. Г.* Кинетика и катализ, 1965, т. 6, № 1, с. 65—73; № 2, с. 360—363.
635. *Ernst W. R., Wei J. J.* Catalysis, 1975, v. 39, N 1—3, p. 303—316.
636. *Розовский А. Я., Щекин В. В.* Кинетика и катализ, 1960, т. 1, № 2, с. 313—323.
637. *Пшежецкий С. Я.* Ж. физ. химии, 1945, т. 19, № 7—8, с. 376—381.
638. *Боресков Г. К., Слинко М. Г.* Ж. физ. химии, 1952, т. 26, № 2, с. 235—238.
639. *Weekman V. W. J.* Catalysis, 1966, v. 5, N 1, p. 44—50.
640. *Akehata T., Namkoong S., Kubota H., Shindo M.* Can. J. Chem. Eng. 1961, v. 39, N 1, p. 127—134.
641. *Chambers R. P., Boudart M. J.* Catalysis, 1966, v. 6, N 1, p. 141—145.
642. *Weiss P. B. Z.* phys. chem., 1957, B. 11, N 1—2, p. 1—15.
643. *Petersen E. E.* Chem. Eng. Sci., 1968, v. 23, N 1, p. 94—98.
644. *Koros R. M., Nowak E. J.* Ibid., v. 22, N 7, p. 470—475.
645. *Dvorak L., Schneider P. J.* Catalysis, 1976, v. 42, N 3, p. 408—417.
646. *Butt J. B.* Chem. Eng. Sci., 1966, v. 2, N 3, p. 275—290.
647. *Пшежецкий С. Я.* Ж. физ. химии, 1947, т. 21, № 9, с. 1019—1025.
648. *Снаговский Ю. С., Прокопьев Е. П.* Ж. прикл. химии, 1973, т. 46, № 3, с. 565—570.
649. *Соколова Д. Ф., Морозов Н. М., Темкин М. И.* Ж. физ. химии, 1959, т. 33, № 2, с. 471—479.
650. *Елович С. Ю., Розанова В. Н.* В кн.: Катализ. Киев, Изд-во АН УССР, 1950, с. 197—208.
651. *Темкин М. И.* Кинетика и катализ, 1975, т. 16, № 2, с. 504—511.
652. *Ройтер В. А.* Хим. наука и пром-сть, 1957, т. 2, № 2, с. 210—218.
653. *Хуго П., Вике Е.* В кн.: Пористая структура катализаторов и процессы переноса в гетерогенном катализе. Новосибирск, 1970, с. 16—27.

654. Вакао Н. Там же, с. 83—92.
655. Шнейдер П., Мичка П. Там же, с. 75—82.
656. Слинко М. Г. Там же, с. 28—35.
657. Боресков Г. К. Там же, с. 5—16.
658. Соколинский Ю. А., Атамановская Р. М., Казарновская Д. Б. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 6, с. 1351—1354.
659. Hegedus L. L., Petersen E. E. Catalysis Rev., 1974, v. 9, N 2, p. 245—266.
660. Mears D. E., Boudart M. A. I. Ch. E. Journ., 1966, v. 12, N 2, p. 313—321.
661. Hudgins R. R. Chem. Eng. Sci., 1968, v. 23, N 1, p. 93—94.
662. Anderson J. B. 1963, v. 18, N 2, p. 147—148.
663. Mears D. E. J. Catalysis, 1971, v. 20, N 2, p. 127—131.
664. Carberry J. J., White D. Ind. Eng. Chem., 1969, v. 61, N 7, p. 27—35.
665. Van Den Bleek C. M., Van Der Wiele K., Van Den Berg P. J. Chem. Eng. Sci., 1969, v. 24, N 4, p. 681—694.
666. Розовский А. Я. Кинетика топочимических реакций. М., «Химия», 1974. 220 с.
667. Гельштейн А. И., Садовский А. С., Аветисов А. К. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, № 3, с. 581—589.
668. Аветисов А. К., Бакиш Ю. М., Снаговский Ю. С., Гельштейн А. И. Там же, 1974, т. 15, № 2, с. 386—393.
669. Аветисов А. К., Гольштейн Н. Д. В сб.: «Кинетика-2», т. 2. Новосибирск, 1975, с. 20—27.
670. Левченко Л. П., Кулькова Н. В., Темкин М. И. Кинетика и катализ, 1976, т. 17, № 6, с. 1542—1547.
671. Калинкина Л. И., Бесков В. С., Торопкина Г. Н., Кисаров В. М. Там же, 1976, т. 17, № 6, с. 1587—1591.
672. Шуклов А. Д., Шелимов Б. Н., Казанский В. Б. Там же, 1977, т. 18, № 3, с. 780—785.
673. Снаговский Ю. С., Хоменко А. А., Иванова Р. А., Шуб Ф. С. Там же, 1978, т. 19, № 4, с. 942—949.
674. Боресков Г. К., Яблонский Г. С. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1977, т. 22, № 5, с. 556—561.
675. Боресков Г. К., Веняминов С. А., Сазонова Н. Н. В кн.: Тезисы докладов IV Респ. конференции по окислительному гетерогенному катализу. Ч. 2, Баку, 1978, с. 171—174.
676. Бижанов Ф. Б., Соколовский Д. В., Садыков У. А. В кн. Гидрирование и окисление на гетерогенных катализаторах. Труды ИОКЭ АН Каз.ССР, т. 19, Алма-Ата, 1978, с. 151—160.

САВЕЛИЙ ЛЬВОВИЧ КИПЕРМАН

ОСНОВЫ
ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ
В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Редактор *В. И. Щеголева*
Технический редактор *Р. М. Вознесенская*
Художественный редактор *Н. В. Носов*
Художник *Б. Г. Дударев*
Корректор *О. И. Голубева*

ИБ № 498

Сдано в наб. 19.12.78. Подп. в печ. 21.08.79.
Т-15476. Формат бумаги 60×90¹/₁₆.
Бумага тип. № 1. Гарн. литературная. Печать высокая.
Усл. печ. л. 22. Уч.-изд. л. 22. Тираж 4100 экз.
Заказ № 1231. Цена 2 р. 80 к. Изд. № 1443.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия».
107076, Москва, Стромынка, 13.

Ленинградская типография № 6 Ленинградского
производственного объединения «Техническая книга»
Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
193144, Ленинград, С-144, ул. Моисеенко, 10.

