

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

Кафедра физической химии

А.А. Кубасов

**Химическая кинетика и катализ
Часть 1**

**Статистически равновесная феноменологическая
кинетика**

Часть 1. Феноменологическая кинетика

Глава 10. Методы анализа сложных реакций.

Приложение

Литература

Допущено Советом УМО по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов химических факультетов университетов, обучающихся по специальности 011000 – Химия и направлению 510500 - Химия

(<http://www.chemnet.ru/rus/teaching/kubasov/05.pdf>)

Электронная версия подготовлена на основе издания:

А.А.Кубасов «Химическая кинетика и катализ. Часть 1»,

Москва: Изд-во Московского университета, 2004 г.

Глава 10. Методы анализа сложных реакций.

Параграф 1. Общие положения

При превращениях многих веществ переход к продуктам происходит чаще всего через большое число промежуточных стадий. Установив их природу, можно предположить некоторую схему всего процесса. Для кинетического анализа превращения в целом необходимо решить систему дифференциальных уравнений, каждое из которых соответствует скорости изменения количества одного из участников превращения. В общем случае это крайне трудоемкий процесс. Иногда подобная задача облегчается использованием приемов, описанных выше: определение начальных скоростей превращения (ферментативная кинетика), применение приближения квазистационарности, допущение о достижении равновесия на какой либо стадии, исключение времени как переменной. Но очень часто в аналитическом виде полное решение всей системы получить практически невозможно. Кроме того, наряду с исходными веществами и некоторыми установленными промежуточными продуктами в системе могут присутствовать не обнаруживаемые соединения. В конечном счете, образуется весьма громоздкая кинетическая система, в которой некоторые дифференциальные уравнения могут представлять собой линейные комбинации. Например, если в системе протекают несколько реакций: $A + B \rightarrow C$, $C + D \rightarrow E$ и $A + B + D \rightarrow E$, то третья реакция, являясь формально самостоятельной, должна рассматриваться как линейная комбинация первых двух. Она не описывает новых путей превращения и не дает новой информации о кинетике процесса в целом. Отсюда следует (подробно будем рассматривать это ниже), что решать систему, состоящую из уравнений для всех простых реакций, как правило, и не нужно. Из соображений удобства исследования в приведенном примере можно выбрать любую пару реакций.

Достаточно простые схемы, рассмотренные ранее, на практике встречаются редко, однако полученные при их решении уравнения часто хорошо описывают сложные системы. По-видимому, среди многих последовательных стадий имеется одна, превращение в которой заметно медленнее, чем в других, и ее скорость определяет скорость получения продуктов. Поэтому не всегда требуются измерения концентраций всех соединений, как исходных, так и промежуточных и определение скоростей всех реакций, стадий. Вещества, определение концентрации которых необходимо для описания кинетики сложной реакции, называют ключевыми. Для анализа удобно записывать реакции в виде: $\sum_i \nu_i A_i = \sum_j \nu_j B_j$ или просто

$$\sum_i \nu_i A_i = 0.$$

Введем понятия слитных (синхронных, или концертных - не совсем удачный

буквальный перевод слова *concerted* - синхронный, согласованный) и стадийных механизмов. Простой пример: гидрирование бензола в циклогексан при одновременном присоединении трех молекул H_2 - слитный механизм, а при последовательном присоединении H_2 через образование циклогексадиена и циклогексена имеем стадийный механизм. Реакцию с образованием промежуточного соединения будем рассматривать как сложную $A + B \leftrightarrow AB^* \rightarrow \sum P$, поскольку для ее кинетического описания необходимо решить систему из трех дифференциальных уравнений (при использовании уравнения материального баланса их количество сократится до двух). В этой схеме можно различить три простые реакции и две стадии. Сложные превращения представляют собой совокупность обратимых, последовательных и параллельных реакций. Промежуточные соединения могут быть самыми разными веществами или частицами стехиометрического или нестехиометрического состава, причем они образуются и расходуются в ходе взаимодействия. Промежуточными частицами являются реакционно-способные состояния, время жизни которых мало и которые быстро превращаются в последующих стадиях. Это могут быть ионы, свободные радикалы, ион - радикалы (O^{*-2}), атомы, а в стационарном состоянии их концентрации сокращаются при суммировании стадий. Если промежуточные соединения способны длительное время существовать в индивидуальном виде, то их называют промежуточным веществом. В отличие от промежуточных частиц, они могут накапливаться. Так, при окислении углеводов в качестве промежуточных соединений могут образовываться углеводородные радикалы, ионы и ион - радикалы кислорода (частицы), а также спирты, альдегиды и кислоты (вещества).

Определение образования промежуточных частиц связано с точностью применяемого метода анализа. Сравним чувствительность разных методов при определении гидроксила:

Метод измерения	Чувствительность, радикалов/см ³
ЭПР	$2 \cdot 10^{12}$
ЛМР (лазерный)	$2 \cdot 10^8$
Спектр поглощения	10^{11}
Резонансная флуоресценция	$3 \cdot 10^9$
Лазер на красителях	$3 \cdot 10^6$

Понятно, что использование более чувствительных методов позволяет заметить образование неизвестного ранее в этой схеме промежуточного соединения. Поэтому сам факт "отсутствия" в системе каких-либо веществ, кроме исходных и продуктов, не может быть основанием для того, чтобы считать реакцию простой.

Для анализа кинетики сложных реакций также необходимы понятия быстрых,

медленных и мгновенных стадий. Если в сложной реакции одна из последовательных стадий протекает с заметно меньшей по сравнению со всеми остальными скоростью, то ее принято считать лимитирующей. Понятно, что скорость процесса получения конечного продукта будет определяться именно ею, кроме того, ее наличие может привести к тому, что скорость всего процесса в целом будет определяться кинетическим уравнением с дробными порядками. Так при окислении азота при высоких температурах в пламени описывается уравнением: $\frac{d[NO]}{dt} = k[N_2][O_2]^{1/2}$, т.е. лимитирующей стадией является $O + N_2 \rightarrow NO + N$, а диссоциация O_2 равновесна и $[O] = K[O_2]^{1/2}$. Эффективная константа скорости в кинетическом уравнении будет произведением константы равновесия диссоциации O_2 и константы скорости взаимодействия атома O и молекулы N_2 . Аналогично в превращении орто - пара форм H_2 скорость определяется взаимодействием $H_2 + H$, и порядок будет равен $3/2$ по водороду.

Понятия быстрых, медленных и мгновенных стадий связаны с рассмотрением стационарно или квазистационарно протекающего процесса. В открытых системах стационарный режим может осуществляться при постоянстве внешних параметров (или при постоянном их изменении) и концентраций реагентов на входе в реактор. В закрытых системах стационарность является частным случаем, а чаще рассматривают квазистационарное протекание процесса, когда скорости образования или расходования промежуточных соединений примерно равны, причем критерием равенства является точность анализа состава реакционной системы (разница между точным и приближенным решениями не может быть установлена при использованном методе анализа).

Рассмотрим совокупность последовательных реакций. В стационарном состоянии скорости отдельных n стадий равны: $r_1 - r_{-1} = r_2 - r_{-2} = \dots = r_n - r_{-n}$. При квазистационарности они примерно равны. В равновесии, в соответствии с принципом микрообратимости, разница скоростей в каждой стадии равна нулю, а их отношение равно единице. Однако в стационарном режиме даже в отсутствии равновесия некоторые стадии могут быть практически равновесными. Допустим, что разница скоростей в прямом и обратном направлениях равна некоторой условной величине: 1. Тогда возможны стадии, имеющие скорости в прямом и обратном направлениях, например, 100 и 99, 2 и 1 или 1,01 и 0,01. Во всех случаях их разница равна 1. Но первая стадия будет практически равновесной - отношение скоростей составляет 1,01. Во 2-ой это отношение равно 2, а в 3-ой - 101, т.е. эти обе далеки от равновесия. Стадию, в которой $r_i / r_{-i} \approx 1$, называют быстрой, в которой $r_i / r_{-i} > 1$, медленной. Мгновенной называют стадию, для которой скорость обратной реакции

пренебрежимо мала, а прямой велика ($r_i/r_{-i} \rightarrow \infty$). Такая стадия не является ни медленной, ни быстрой, и не отвечает условию стационарности. Очевидно, что самая медленная стадия будет лимитирующей в стационарном процессе. Поскольку соотношение скоростей зависит как от концентраций, так и от соотношения констант скорости, то понятно, что с ростом температуры реакции, имеющие разные энергии активации, будут изменять свои скорости по-разному, что может приводить к смене лимитирующей стадии. Это может быть обусловлено изменением и внешних параметров, например, давления. Близость к равновесию быстрых стадий позволяет исключать их при анализе кинетики сложных реакций (концентрация продукта такой стадии выражается через произведение константы равновесия на концентрацию исходного для данной стадии вещества), что упрощает схему, подлежащую рассмотрению. Т.е. кинетика реакции описывается медленными стадиями. Наличие мгновенных стадий позволяет пренебрегать концентрациями соединений, превращающихся в них, если это направление единственное. Использование представления о быстрых, медленных, мгновенных и лимитирующих стадиях позволяет рассматривать упрощать схему протекания сложной реакции.

По рекомендациям ИЮПАК стадию, определяющую скорость, устанавливают вычислением контролирующего фактора (CF). Для реакции i , константа скорости которой k_i , CF , при постоянстве остальных k_j и констант равновесия K_j , равен: $CF = \left(\frac{\partial \ln r}{\partial \ln k_i} \right)_{K_j, k_j}$.

Стадия, с существенно большим по сравнению с другими CF , является определяющей скоростью.

Рассмотрим теперь пример: $A \rightarrow B \leftrightarrow C \leftrightarrow D$. Превращение A в B - мгновенная реакция, т.е. $[A]_0 \approx [B]_0$, B в C быстрая реакция ($[C] \approx K[B]$), а C в D медленная реакция. Т.е. для анализа кинетики достаточно решить уравнение $r = k_4 K[B] - k_5[D]$. При малых концентрациях D или малой величине k_5 вторым слагаемым можно пренебречь.

Отметим также, что в ходе реакции в результате накопления продуктов в закрытой системе, изменения механизма (автокатализ, цепные реакции), внешних условий (p , T), отравления или промотирования катализатора реакционной средой, блокировки активных центров (гетерогенный катализ) возможно нарушение стационарности протекания процесса.

Параграф 2. Маршруты реакций.

Довольно часто превращение одних и тех же исходных веществ может приводить к разным (окисление этилового спирта кислородом) или одинаковым, но образующихся разными путями (стадийное или слитное гидрирование бензола в циклогексан), продуктам. Понятно, что и совокупности простых реакций, описывающих такие превращения, будет

разной. Каждая простая реакция при этом имеет свое стехиометрическое число. Каждая совокупность реакций и стехиометрических чисел, соответствующая определенному направлению превращения, называется маршрутом реакции. Часто это понятие используют при анализе стационарных режимов, но используют и при анализе нестационарных систем. Общим уравнением маршрута является сумма уравнений всех независимых стадий, причем, суммарные уравнения маршрутов также могут быть линейно зависимыми. При суммировании уравнений простых реакций по маршруту в стационарно протекающем процессе промежуточные частицы должны сократиться, и в уравнение маршрута входят только исходные и конечные вещества. Совокупность стадий, приводящая к образованию начального вещества, называется циклическим маршрутом.

Таким образом, анализ сложного процесса требует выделения:

- независимых маршрутов, сумма скоростей по которым дает скорость получения продукта,
- независимых стадий в маршруте, сумма скоростей которых даст общую скорость маршрута,
- ключевых веществ, концентрации которых позволяют определить скорости каждой стадии.

Рассмотрим теперь приемы решения подобных задач. По аналогии с правилом фаз Гиббса в термодинамике сформулируем пока без вывода общее правило определения в системе числа ключевых веществ, независимых реакций или числа независимых маршрутов.

Если мы имеем систему из m "соединений", образованных l "элементами" и ее характеризуют r уравнений связи между "элементами", то число независимых уравнений n , описывающих образование "соединений" из "элементов", определяется как: $n = m - l + r$.

Здесь в роли "элементов" можно рассматривать

- химические элементы (определяем независимое число соединений, образуемых элементами);
- химические вещества (определяем число независимых реакций);
- реакции (определяем число независимых маршрутов).

Например, выберем соединения: KCl , O_2 , $KClO_3$ и $KClO_4$, образованные из элементов: K , Cl и O . Тогда $m = 4$, $l = 3$ и $r = 1$. Имеется одно уравнение связи, т.к. K и Cl всегда находятся в отношении 1:1. Тогда $n = 2$, т.е. среди четырех молекул две можно получить комбинацией двух других: если в качестве независимых веществ выбрать KCl и O_2 , то два других образуются в результате реакций между ними $2KCl + 3O_2 = 2KClO_3$ и $KCl + 2O_2 = KClO_4$.

Данный метод затруднительно применять в случаях систем, когда имеется большое число "элементов" и "соединений". При этом легко допустить ошибку в определении числа связей между ними и выборе независимых или ключевых составляющих. Строгий анализ таких систем удобно проводить методами линейной алгебры или теории графов.

Параграф 3. Методы линейной алгебры.

Соединение, реакцию или маршрут можно записать как $A_i = \sum_{j=1}^n \beta_{i,j} B_j$. Здесь A_i - i

соединение, реакция или маршрут; B_j - j элемент, соединение или реакция; $\beta_{i,j}$ - стехиометрический коэффициент "элемента" B_j в "соединении" A_i . Стехиометрические коэффициенты «элементов» - продуктов будем считать положительным, а исходных веществ - отрицательными.

Для k -ой реакции очевидно равенство $\sum_i^n \alpha_{k,i} A_i = 0$, где $\alpha_{k,i}$ - вектор

стехиометрических чисел веществ A_i . Если имеем набор из N "соединений", то очевидно сумму веществ можно записать в виде произведения матриц n "элементов" и стехиометрических чисел:

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \dots \\ A_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \dots & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \dots & \beta_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \beta_{N1} & \beta_{N2} & \dots & \beta_{Nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ \dots \\ B_N \end{pmatrix} \quad \text{или } A = \beta B.$$

Здесь A и B - вектор - столбцы "соединений" и "элементов"; β - атомная матрица в случае, если B - химические элементы, матрица стехиометрических коэффициентов соединений в реакциях или стехиометрических коэффициентов реакций в маршрутах.

В качестве примера составления матрицы рассмотрим довольно простую

кинетическую схему: $A_1 \xrightleftharpoons[k_{12}]{k_{21}} A_2 \xrightleftharpoons[k_{23}]{k_{32}} A_3 \xrightleftharpoons[k_{31}]{k_{13}} A_1$. Здесь первым индексом у констант скоростей

записывают номер продукта, а вторым - номер исходного вещества. Кинетические уравнения следующие:

$$\begin{aligned} dA_1 / dt &= -(k_{21} + k_{31})A_1 + k_{12}A_2 + k_{13}A_3 \\ dA_2 / dt &= k_{21}A_1 - (k_{12} + k_{32})A_2 + k_{23}A_3 \\ dA_3 / dt &= k_{31}A_1 + k_{32}A_2 - (k_{13} + k_{23})A_3 \end{aligned} \quad \text{Здесь } A_i \text{ - концентрации.}$$

Или эту же систему в матричной форме:

$$\begin{pmatrix} \frac{dA_1}{dt} \\ \frac{dA_2}{dt} \\ \frac{dA_3}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(k_{21} + k_{31}) & k_{21} & k_{13} \\ k_{21} & -(k_{21} + k_{31}) & k_{23} \\ k_{31} & k_{32} & -(k_{13} + k_{23}) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{pmatrix}$$

d_i a_{ik} b_{ik} c_{ik} – обозначения коэффициентов в столбцах, элементы матрицы. Здесь i – индекс строки, k – индекс столбца.

В компактной форме можно записать: $r_i = k_{ij} \cdot A_j$. Решения находим в виде

$$A_1 = \frac{\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & d_1 \\ a_2 & b_2 & d_2 \\ a_3 & b_3 & d_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{vmatrix}}.$$

Аналогичные выражения получим для элементов A_2 и A_3 , перемещая столбец d_i в числителе. Знаменатель остается тем же. Размерность матрицы стехиометрических коэффициентов равна $m \cdot n$. Если $m = n$, то получается квадратная матрица n -го порядка. Для определения числа независимых комбинаций "соединений", составляемых из независимых, ключевых "элементов", необходимо определить ранг матрицы.

Напомним ряд определений из линейной алгебры. Определителем матрицы, D , называют алгебраическую сумму всевозможных произведений элементов матрицы, взятых по одному из каждого столбца и каждой строки матрицы. Произведения берутся со знаком плюс, если перемножаются элементы, у которых перестановка первых индексов четная. При нечетной ставится минус. Из любой прямоугольной матрицы путем преобразований можно получить квадратную матрицу, определитель которой называют минором. Порядок минора определяется числом n – числом строк или столбцов квадратной матрицы. У вырожденной матрицы минор высшего порядка равен нулю. В этом случае некоторые столбцы или строки квадратной матрицы равны нулю. В случае вырожденной матрицы некоторые уравнения, образующие матрицу, линейно зависимы. Рангом матрицы называют наибольший из порядков отличных от нуля миноров, порождаемых матрицей. Таким образом, наивысший минор матрицы, не равный нулю, соответствует комбинации линейно независимых уравнений, и ранг такой матрицы дает число независимых уравнений. Нахождение ранга проводят приемами линейной алгебры, а в настоящее время используют ЭВМ. Ранг матрицы определяет число независимых "соединений", а "элементы", входящие в минор наименьшего порядка, отличный от нуля, будут ключевыми.

Рассмотрим для примера реакции изотопного обмена:

1. $H_2 + D_2 = 2HD$
2. $D_2 + H_2O = D_2O + H_2$
3. $D_2O + H_2 = HDO + HD$
4. $H_2O + D_2O = 2HDO$
5. $HD + D_2O = HDO + D_2$

Матрица стехиометрических коэффициентов соединений будет иметь вид:

№ реакции	H_2	D_2	HD	H_2O	D_2O	HDO
1	-1	-1	2	0	0	0
2	1	-1	0	-1	1	0
3	-1	0	1	0	-1	1
4	0	0	0	-1	-1	2
5	0	1	-1	0	-1	1

3-ий столбец (HD) равен отрицательной сумме 1-го и 2-го: $(H_2 + D_2)$. Четвертый (H_2O) равен отрицательной полу сумме 1-ого и 6-ого и 2-ого со знаком минус: $-1/2(H_2 - D_2 + HDO)$. Аналогично 5-й столбец $D_2O = -1/2(D_2 - H_2 + HDO)$. Легко увидеть, что 4-я реакция получается из 1-й, 2-й и 3-й: $r_4 = -r_1 + r_2 + 2r_3$, а 5-я из 3-й и 1-й: $r_5 = -r_1 + r_3$. Таким образом, получаем, что матрица вырождена и ее ранг 3. Т.е. в системе есть три независимые реакции и три ключевых вещества, измерение концентрации которых достаточно для описания поведения системы. Поскольку данную матрицу к минору 3-его порядка можно привести разными путями, то возможно несколько наборов независимых реакций и ключевых веществ. Так, ключевыми могут быть три набора участников схемы: H_2, D_2 и HDO для разобранный выше случая, или HD, H_2O и D_2O ; D_2, H_2O и HDO .

Таким образом, если имеем M реагентов, составленных из n элементов, то из них m могут быть независимы. Их число определим по рангу атомной матрицы $\beta \{n \cdot M\}$. Ранг равен $m \leq n$. Для M реагентов имеем K реакций. Для матрицы стехиометрических чисел $\alpha \{K \cdot M\}$ ранг Q равен: $Q \leq M - m$. Это соотношение называют стехиометрическим правилом Гиббса. Правило Гиббса позволяет определить число независимых реакций, но само по себе не может ответить на вопрос, протекают ли все реакции с заметной скоростью.

Составление уравнения химической реакции.

Рассмотрим пример составления независимых путей превращения в сложной смеси. Имеем CH_4, CH_2O, O_2 и H_2O , составленных из трех элементов. Матрица стехиометрических атомных коэффициентов имеет вид:

Вещества	H	C	O
CH_4	4	1	0
CH_2O	2	1	1
O_2	0	0	2
H_2O	1	0	1

Ранг этой матрицы 3, т.е. есть одна независимая реакция. Для определения коэффициентов реакции используем условие: произведение матрицы стехиометрических атомных коэффициентов на коэффициенты веществ ($CH_4 = \alpha_1$, $CH_2O = \alpha_2$, $O_2 = \alpha_3$ и $H_2O = \alpha_4$), с которыми они входят в реакцию должно, быть равно нулю. Это дает три уравнения:

- по водороду в составе соединений: $4\alpha_1 + 2\alpha_2 + 2\alpha_4 = 0$,
- по углероду: $\alpha_1 + \alpha_2 = 0$,
- по кислороду: $\alpha_2 + 2\alpha_3 + \alpha_4 = 0$.

Решение системы уравнений: $\alpha_1 = -\alpha_2 = \alpha_3 = -\alpha_4$. Таким образом, получили уравнение реакции: $CH_4 + O_2 = CH_2O + H_2O$.

Обычно, на основании литературных данных при составлении схемы пренебрегают некоторыми стадиями, считая их скорость значительно меньшей по сравнению с другими, но это не гарантирует того, что оставленные для рассмотрения реакции будут независимыми. Но можно, пользуясь методами линейной алгебры, из набора химических элементов и соединений составить набор независимых реакций. Рассмотрим реакции в системе, содержащей H_2 , CO , CO_2 и H_2O . Продуктом считаем только метанол. Запишем матрицу атомных элементов и соединений:

$$\begin{array}{c} H \quad C \quad O \\ \left\| \begin{array}{l} CH_3OH \\ CO \\ H_2 \\ CO_2 \\ H_2O \end{array} \right\| \begin{array}{ccc} 4 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \end{array} \end{array} \quad \beta \text{ - матрица}$$

Ранг этой β - матрицы равен 3, т.е. все составляющие независимы. Для нахождения стехиометрических коэффициентов реакции $\alpha_1 CH_3OH + \alpha_2 CO + \alpha_3 H_2 + \alpha_4 CO_2 + \alpha_5 H_2O = 0$ решим систему

$$(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5) \cdot \begin{array}{c} \left\| \begin{array}{ccc} 4 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 \\ 2 & 0 & 1 \end{array} \right\| \\ \beta \end{array} = 0$$

Перемножая по столбцам, получим систему уравнений и их решения:

$$\begin{array}{l} 4\alpha_1 + 2\alpha_3 + 2\alpha_5 = 0 \quad \alpha_2 = -\alpha_1 + \alpha_5 \\ \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_4 = 0 \quad -\alpha_5 = 2\alpha_1 + \alpha_3 \\ \alpha_1 + \alpha_2 + 2\alpha_4 + \alpha_5 = 0 \quad \alpha_4 = -\alpha_5 \end{array}$$

Независимыми (свободными) будут α_1 и α_5 . Положим их равными 1 и 0 или 0 и 1. Любой другой набор даст линейно зависимую от выбранной комбинацию. Получим две независимые реакции: $CH_3OH - CO - 2H_2 = 0$ и $CO - H_2 - CO_2 + H_2O = 0$, т.е. наряду с получением метанола происходит окисление CO до CO_2 . По правилу Гиббса $Q \leq M - m$. Здесь M , число реагирующих веществ = 5, m , число независимых соединений = 3. Получаем $Q \leq 2$, т.е. максимальное число независимых реакций равно 2.

Рассмотрим способ определения независимых маршрутов в системе, в которой исходное вещество C в присутствии катализатора X дает продукты B и P . Предположим на основании опытов образование соединений CX , BX и PX и четыре возможных маршрута:

- I. 1) $C + X \rightarrow CX$, 2) $CX + X \rightarrow PX + BX$, 3) $PX \rightarrow P + X$, 4) $BX \rightarrow B + X$,
 II. 1) $C + X \rightarrow CX$, 2) $CX \rightarrow PX + B$, 3) $PX \rightarrow P + X$,
 III. 1) $C + X \rightarrow PX + B$, 2) $PX \rightarrow P + X$,
 IV. 1) $C + X \rightarrow CX$, 2) $CX + X \rightarrow PX + BX$, 3) $PX + B \rightarrow CX$, 4) $PX \rightarrow P + X$,
 5) $BX \rightarrow B + X$.

Анализом матрицы стехиометрических коэффициентов веществ для набора реакций в маршруте не трудно убедиться, что для сокращения промежуточных веществ в суммарном уравнении $C \rightarrow P + B$ реакции 2 и 5 в маршруте IV надо умножить на 2 каждую. Как определить, какие из маршрутов независимы? Напишем матрицу стехиометрических чисел приведенных реакций по предположенным маршрутам. Причем при составлении матрицы, поскольку 3-я реакция IV-го маршрута записана в обратном порядке, ее стехиометрический коэффициент берем со знаком минус.

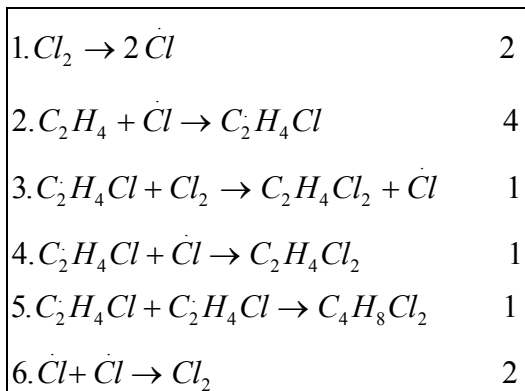
Вещество X в суммарной реакции не участвует (катализатор). 5-я строка матрицы коэффициентов равна сумме 1 и 2, а 6-я равна 3-й. Ранг матрицы стехиометрических чисел равен 3, т.е. один из маршрутов линейно зависим. Видно, что IV маршрут равен разности удвоенного I-го и II-го маршрутов.

	Реакции	I	II	III	IV
1.	$C + X \rightarrow CX$	1	1	0	1
2.	$C + X \rightarrow PX + B$	0	0	1	0
3.	$CX + X \rightarrow PX + BX$	1	0	0	2
4.	$CX \rightarrow PX + B$	0	1	0	-1
5.	$PX \rightarrow P + X$	1	1	1	1
6.	$BX \rightarrow B + X$	1	0	0	2

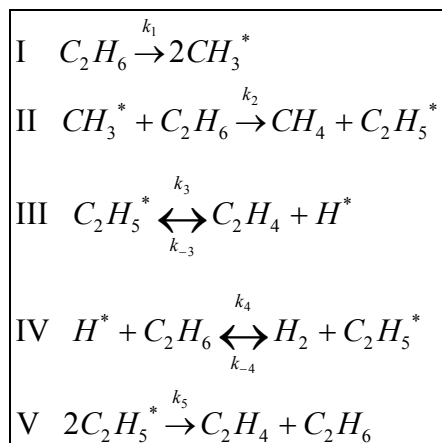
Отметим, что стехиометрическое число 4-й реакции в IV маршруте является отрицательным, т.к. в нем реакция 4 записана в обратном направлении. Применение правила Гиббса для данной системы показывает, что максимальное число независимых маршрутов равно 3, не определяя, какие из предполагаемых зависимы. Т.е. использование двух способов анализа дополняет друг друга.

В разобранный выше случае участвовало стабильное промежуточное соединение. Здесь мы имеем дело с некоторыми суммарными реакциями, не отражающими реальный процесс, поскольку почти все реакции протекают в несколько стадий с образованием промежуточных частиц. Если же в записываемых нами реакциях продуктами будут промежуточные частицы, то мы должны ввести стехиометрические числа реакций так, чтобы в общую реакцию (стабильные исходные вещества - стабильные продукты) промежуточные частицы не входили.

Рассмотрим для примера хлорирование этилена. Для сокращения промежуточных частиц стехиометрические числа реакций должны быть соответственно равными 2, 4, 1, 1, 1, 2. Получаем суммарное уравнение: $3Cl_2 + 4C_2H_4 = 2C_2H_4Cl_2 + C_4H_8Cl_2$, два маршрута: $2Cl_2 + 2C_2H_4 = 2C_2H_4Cl_2$ и $Cl_2 + 2C_2H_4 = C_4H_8Cl_2$.



Другой пример - анализ сложной схемы пиролиза этана:



Определяемыми веществами будут водород, этан, этилен, а радикалы водорода, метила и этила - промежуточные частицы. Стехиометрическая матрица соединений в реакциях:

	C_2H_6	CH_4	C_2H_4	H_2	CH_3^*	H^*	$C_2H_5^*$
r_1	-1	0	0	0	2	0	0
r_2	-1	1	0	0	-1	0	1
r_3	0	0	1	0	0	1	-1
r_4	-1	0	0	1	0	-1	1
r_5	1	0	1	0	0	0	-2

α_1

α_2

Ранг матрицы α_2 стехиометрических чисел промежуточных частиц равен 3, т.е. число независимых промежуточных соединений, I , в данном случае равно их общему числу. Далее

используем метод Хориути - Темкина. Рассматриваются только линейные комбинации K стадий схемы, в которых стехиометрические числа (α_{lk}) промежуточных соединений I обращаются в нуль. Из K стадий составляется L комбинаций (маршрутов). Это требует подбора стехиометрических чисел реакций α_{lk} . Должно выполняться равенство:

$$\alpha_{li} = \sum_{k=1}^K \gamma_{lk} \alpha_{ki}, \text{ где } \gamma_{lk} - \text{стехиометрическое число реакции в маршруте, } l - \text{индекс маршрута,}$$

k - количество стадий, i - число веществ. По правилу Хориути при стационарности

выполняется равенство $\sum_{k=1}^K \gamma_{lk} \alpha_{ik} = 0$. Число независимых маршрутов $L = K - I$. В

рассмотренном случае протекает 5 реакций. По правилу Хориути будет 2 независимых маршрута: $L = K - I = 2$. ($K = 5, I = 3$). Из анализа матрицы стехиометрических чисел: $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$ и $2C_2H_6 \rightarrow 2CH_4 + C_2H_4$.

Рассмотрим способ получения уравнения скорости многомаршрутной реакции при стационарном протекании процесса на примере пиролиза этана. Пусть r_i - скорость превращения вещества i . R_{ik} - скорость превращения вещества i в стадии k , R_{il} - скорость превра-

щения вещества i по маршруту l . Очевидно, что

$$r_i = \sum_{k=1}^K \alpha_{ik} R_{ik} \text{ и } r_i = \sum_{l=1}^L \alpha_{il} R_{il}, i = 1, \dots, M, \sum_{k=1}^K \alpha_{ik} R_{ik} = \sum_{l=1}^L \alpha_{il} R_{il} . \text{ Также понятны равенства}$$

$$\alpha_{il} = \sum_{k=1}^K \alpha_{ik} \gamma_{lk} \text{ из условия } R_{ik} = \sum_{l=1}^L \gamma_{lk} R_{il} . \text{ Таким образом, получена связь скорости по}$$

стадии и по маршруту и соотношение стехиометрических чисел. Условие стационарности по

Хориути требует выполнения равенства $\sum_{k=1}^K \alpha_{ik} \gamma_{lk} = 0$. Индексы промежуточных соединений

$l = 1, 2, i = 5, 6, 7$ и $k = 1, 2, 3, 4, 5$. Можем написать систему уравнений:

$$(+2) \gamma_{1l} + (-1) \gamma_{2l} + (0) \gamma_{3l} + (0) \gamma_{4l} + (0) \gamma_{5l} = 0 \text{ для } CH_3$$

$$(0) \gamma_{1l} + (0) \gamma_{2l} + (+1) \gamma_{3l} + (-1) \gamma_{4l} + (0) \gamma_{5l} = 0 \text{ для } H$$

$$(0) \gamma_{1l} + (+1) \gamma_{2l} + (-1) \gamma_{3l} + (+1) \gamma_{4l} + (-2) \gamma_{5l} = 0 \text{ для } C_2H_5.$$

Сведем уравнения к виду $2 \gamma_{1l} - 1 \gamma_{2l} = 0, \gamma_{3l} - \gamma_{4l} = 0, \gamma_{2l} - \gamma_{3l} + \gamma_{4l} - 2 \gamma_{5l} = 0$. γ_{4l} и γ_{5l} положим равными 1 и 0 или 0 и 1. Тогда стехиометрические числа по маршрутам будут соответственно 0, 0, 1, 1, 0 по 1-му и 1, 2, 0, 0, 1 по 2-му. Получаются реакции



Уравнения скоростей реакций по маршрутам очевидным образом можно записать в виде:

$$\begin{aligned} R_1 &= 0R_I + 1R_{II} = k_1[C_2H_6] \\ R_2 &= 0R_I + 2R_{II} = k_2[C_2H_6][CH_3] \\ R_3 &= 1R_I + 0R_{II} = k_3[C_2H_5] - k_{-3}[C_2H_4][H] \\ R_4 &= 1R_I + 0R_{II} = k_4[C_2H_6][H] - k_{-4}[C_2H_5][H_2] \\ R_5 &= 0R_I + 1R_{II} = k_5[C_2H_5]^2 \end{aligned}$$

Неизвестными будут R_I , R_{II} , $[CH_3]$, $[H]$, $[C_2H_5]$. Для расходования этана, например, $r_1 = R_1 + R_2 + R_4 - R_5 = R_I + 2R_{II}$.

Из уравнений 1 и 2-го получим концентрацию CH_3 : $(2k_1/k_2)$, из 1 и 5 C_2H_5 : $\{(k_1/k_5)$

$$[C_2H_6]\}^{1/2}, \text{ а из 3-го и 4-го концентрацию } H: [H] = \frac{\left(\frac{k_1}{k_5}[C_2H_6]\right)^{1/2} (k_3 + k_{-4}[H_2])}{k_{-3}[C_2H_4] + k_4[C_2H_6]}.$$

Теперь выразим скорости по маршрутам:

$$R_I = \left(\frac{k_1}{k_5}[C_2H_6]\right)^{1/2} \frac{k_3k_4[C_2H_6] - k_{-3}k_{-4}[C_2H_4][H_2]}{k_{-3}[C_2H_4] + k_4[C_2H_6]} \text{ и } R_{II} = k_1[C_2H_6]$$

После проведенных операций легко определить скорости расходования начальных веществ и образования продуктов. Процедура упрощается, если использовать правило Темкина: если в одно-маршрутной реакции устанавливается стационарность, то разность скоростей простых реакций по стадиям постоянна и равна скорости стадии: $r_1 - r_{-1} = \gamma_1 R_I$ и $r_k - r_{-k} = \gamma_k R_I$.

Если записать такие уравнения для всех стадий и последовательно перемножить, то получим выражение для скорости по маршруту: $R = \frac{(r_1 r_2 \dots r_s) - (r_{-1} r_{-2} \dots r_{-s})}{\gamma_1 r_2 \dots r_s + r_{-1} \gamma_2 r_3 \dots r_s + \dots + r_{-1} \dots r_{-(s-1)} \gamma_s}$.

При условии необратимости хотя бы в одной из стадий, 2-е слагаемое в числителе равно нулю, и может превратиться в ноль часть слагаемых в знаменателе.

Для многомаршрутной реакции получаем равенство

$$\sum_N r^N \left(\frac{\gamma_1^N}{r_1} + \frac{r_{-1} \gamma_2^N}{r_1 r_2} + \dots + \frac{r_{-1} r_{-2} \dots r_{-(m-1)} \gamma_m^N}{r_1 r_2 \dots r_m} \right) = 1 - \frac{r_{-1} r_{-2} \dots r_{-(m-1)}}{r_1 r_2 \dots r_m}.$$

Параграф 4. Использование теории графов.

Зарождение теории графов относится к середине XVIII века. Ниже приведены два типа графов, отображающие типичные задачи теории.

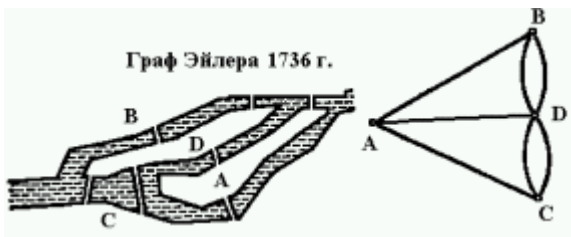


рис. 1

Граф Эйлера: задача - отыскать путь любой точки суши (вершины A, B, C, D) через все семь мостов, проходя их по одному разу, в исходную точку (рис. 1). Слева схема задачи (два острова на реке), справа – граф.

Граф Гамильтона: задача – пройти через все вершины по одному разу (номера вершин указывают последовательность шагов). Здесь не обязательно прохождение каждого ребра (рис. 2).

В химической кинетике одними из первых теорию графов использовали Кинг и Альтман при выводе кинетических уравнений ферментативных реакций, а также Темкин .

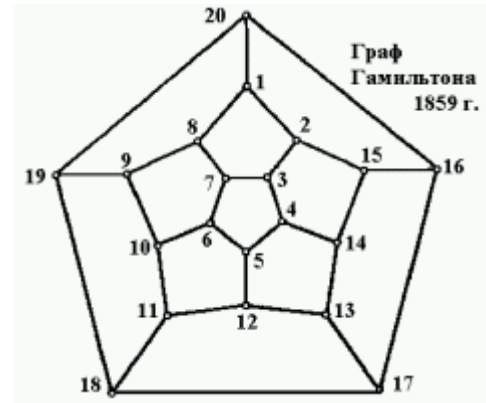


рис. 2

Определения

Граф – это схематическое изображение некоторого множества элементов и взаимосвязей. Графы характеризуют какое-то определенное состояние системы (карту местности, схему электрических цепей, административное деление, схемы химических производств и установок), взаимосвязи атомов в химических соединениях (структурные формулы, кристаллические структуры), схему мероприятий (расписание игр, план путешествия, последовательность операций). Граф в общем случае состоит из вершин (узлов) - условных изображений составляющих его элементов и ребер - линий, соединяющих все или некоторые эти вершины. Вершины, соединенные ребром, называют смежными (инцидентными). Вершина и ребро инцидентны, если ребро, исходящее из вершины, соединяет ее с другой. Ребра, имеющие определенное направление, указывающие на порядок взаимодействия вершин, называются ориентированными ребрами, они изображаются стрелками. Граф, содержащий ориентированные ребра, - ориентированный (орграф).

Изображение атома или нескольких не связанных вершин - нуль граф, поскольку нет связей. Полный граф – совокупность связанных через ребра вершин (молекула). Если пара вершин соединяется более чем одним ребром, то такие ребра называют кратными (изображения молекул водорода, азота, диоксида углерода). Граф, в состав которого входят кратные ребра именуют мультиграфом. Ориентированный граф, не содержащий кратных

ребер (т. е. не являющийся мультиграфом), называют направленным графом.

Число ребер в ориентированном графе, входящих в данную вершину и выходящих из нее характеризует степень вершины. Число ребер графа равно $\frac{1}{2}$ суммы степеней его вершин. Так, у графа CO_2 число ребер равно $(1 \times 4 + 2 \times 2) / 2 = 4$. Граф однороден (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, поскольку степени вершин C и O различны.

Линию, проходящую через вершины графа, не обязательно через все вершины, но не более одного раза через каждую, называют дугой (или ориентированным ребром). В отличие от ребра дуга может соединять более чем две вершины. Маршрут 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, в нем нет изолированных вершин (рис. 3).

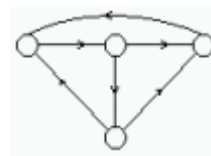


рис. 3

Такой граф имеет одну компоненту, p .

Несвязный граф - граф, в котором не все из его вершин можно соединить некоторой цепью (рис. 4).

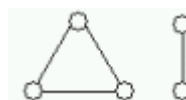


рис. 4

- два компонента

Связанные компоненты - части графа, представляющие собой вершины, которые можно соединить некоторой цепью (подграфы).

Ребро, при удалении которого из связного графа возникают два отдельных связных компонента, называют перешейком. Замкнутая цепь называется циклом, т.е. это цепь, заканчивающаяся в той же вершине, что и начинается. Вершина 1-й степени, связанная с циклом, называется висячей. Так граф циклопропана имеет 1 цикл и 6 висячих вершин. Цикл, образованный одной вершиной, с выходящим и входящим в нее одним ребром, называется петлей. Связный граф, не содержащий циклов, именуют деревом: структурные формулы парафинов. Совокупность деревьев образует лес, т.е. несвязный граф, не содержащий циклов. Граф реакции гидрокрекинга пропана это лес из двух деревьев (пропан и водород), превращающийся в лес двух 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 эйлеровой цепью. Замкнутая эйлерова цепь образует эйлеров цикл, а содержащий его граф называют эйлеровым графом. 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 гамильтоновым (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. Цикломатическое число графа, $\Delta = l_R - l_S + p$, где l_R - число ребер, l_S - число вершин, p - число компонент графа, показывает наименьшее число ребер, которые должны быть удалены от связного графа, чтобы он превратился в дерево (т. е. не осталось ни одного цикла). Для сильно связанного графа $p = 1$. Цикломатическое число указывает на число независимых циклов в графе. Независимыми являются циклы, которые на данной графе не могут быть образованы линейной комбинацией других циклов. Определение цикломатического числа позволяет найти число независимых маршрутов в схеме сложной реакции.

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 меньшее их количество (исключение стабильных веществ в химической кинетике).

Величине каждого ребра ориентированного графа может быть дана количественная характеристика, ярлык ребра. Произведение всех ярлыков есть величина графа, а величин ярлыков в цикле - величина цикла. Так как здесь все ребра ориентированы, величина графа зависит от направлений ребер.

Любая из вершин графа может быть условно принята начальной, 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 ярлыков, причем величины кратных ребер (в данном направлении) складываются. Аналогичным образом, величиной дерева является произведение величин всех составляющих его ребер.

Дерево обладает рядом очень интересных свойств, например: например, любые две

вершины соединены единственной простой цепью. Очевидно, что удаление из цикла одного ребра не нарушит связности графа. Результатом удаления одного ребра будет дерево, связывающее все вершины графа. Это дерево носит название каркаса (или остова). Если у нас есть произвольный граф, состоящий из одного цикла и имеющий n ребер и n вершин то

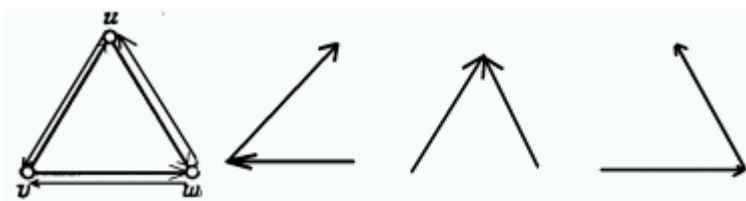


рис. 5

количество - каркасов входящих в одну вершину равно n , а всего их n^2 , например, на рис. 5 приведены каркасы для вершины u . Назовем k - каркасом графа несвязный частичный граф, содержащий все вершины и представляющий собой корневой лес.

Базовый определитель графа (с базой в данной вершине) - 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.

Использование теории графов в химии.

Для отображения молекул или реакций используют плоские (планарные) графы – без пересечения ребер. Такой граф можно изобразить на плоскости, причем разными способами (рис. 6).

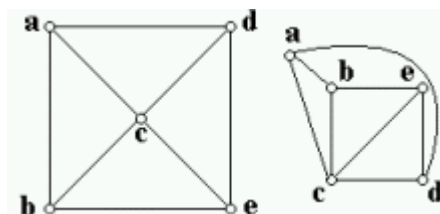


рис. 6

Укладка графа.

Дерево (рис. 7):

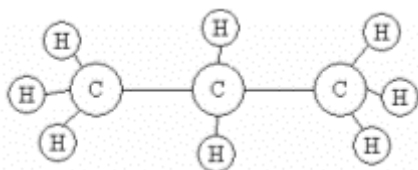


рис. 7

Лес (рис. 8): два дерева, пропан и водород дают два других: метан и этан.

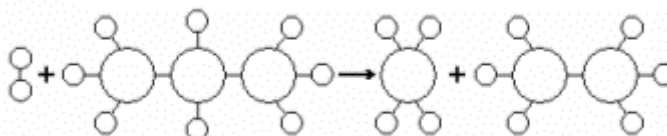


рис. 8

Графы реакций Стабильные соединения на графе реакции обычно не обозначаются (сжатие графа). Ярлыками ребер будут удельные (на единицу промежуточного соединения

или поверхностного центра, w_i) скорости реакции. Рассмотрим гипотетическую реакцию, где 1 - 3 – промежуточные соединения (рис. 9). Число ребер $l_R = 6$, число вершин $l_S = 3$.

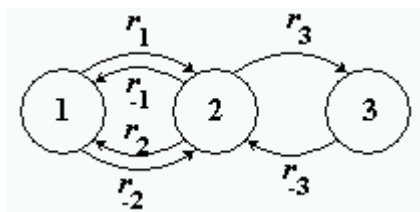


рис. 9

Цикломатическое число графа $\Delta = l_R - l_S + 1 = 4$, т.е. имеем четыре независимых цикла. Можем записать выражения для базовых определителей, причем ярлыки стадий, ведущих в вершину, для параллельных реакций складываются, а последовательных – перемножаются:

$$D_1 = w_{-3}(w_2 + w_{-1}), D_2 = w_{-3}(w_1 + w_{-2}), D_3 = w_3(w_1 + w_{-2}).$$

Несколько иной способ изображения используют для описания реакций с нелинейными стадиями.

Нелинейный граф: синтез аммиака (рис. 10). Схема процесса:

	Реакции	Стехиометрическое число
1	$N_2 + Z \rightarrow ZN_2$	1
2	$ZN_2 + H_2 \rightarrow ZN_2H_2$	1
3	$ZN_2H_2 + Z \rightarrow 2 ZNH$	1
4	$ZNH + H_2 \rightarrow NH_3 + Z$	2

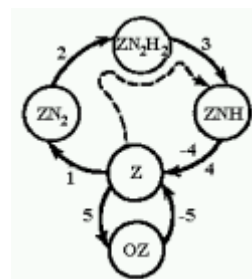


рис. 10

Третья стадия не линейна – участвует два промежуточных соединения. Это отображено на графе пунктиром (образование второй частицы ZNH). Вторичное прохождение по ребру 4 задает стехиометрическое число 2. В присутствии воды или кислорода может образоваться промежуточное соединение OZ , не участвующее в цикле получения аммиака, т.е. эта петля учитывает возможное отравление катализатора.

Реакция $A + B \leftrightarrow C$ по двух маршрутной схеме, где Z – поверхностный центр (рис. 11).

	Реакции	I	II
1	$A + Z \leftrightarrow AZ$	1	1
2	$AZ + B \rightarrow CZ$	1	0
3	$CZ \rightarrow C + Z$	1	0
4	$AZ + B \rightarrow C + Z$	0	1

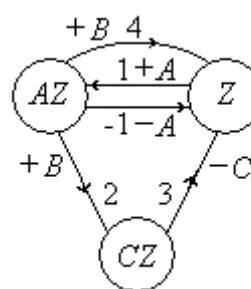


рис. 11

Обратима только первая стадия. Цикломатическое число $\Delta = l_R - l_S + 1 = 3$, т.е. имеем три независимых цикла. Базовые определители: $D_1 = w_{-3}(w_{-1} + w_2) = k_3(k_2 + k_4)P_B + k_{-1}k_3$, $D_2 = w_{-3}(w_1 + w_{-2}) = k_1k_3P_A$, $D_3 = w_3(w_1 + w_{-2}) = k_1k_2P_AP_B$.

Для определения концентраций промежуточных веществ в линейном маршруте

используют формулу Мэзона: $\frac{[Z_i]}{[Z_j]} = \frac{D_i}{D_j}$: отношение концентраций промежуточных соединений равно отношению базовых определителей соответствующих вершин. Для реакции, протекающей на поверхности, сумма нормированных концентраций поверхностных соединений и свободных центров равна 1. Тогда $\frac{[Z_1]}{[Z_j]} + \frac{[Z_2]}{[Z_j]} + \dots = \frac{\sum [Z_i]}{[Z_j]} = \frac{\sum D_i}{D_j}$ и поскольку

$$\sum [Z_i] = 1, \quad \text{то} \quad [Z_j] = \frac{D_j}{\sum D_i}. \quad \text{Скорость} \quad \text{стадии}$$

$$r_s - r_{-s} = w_s [Z_s] - w_{-s} [Z_{-s}] = w_s \frac{D_s}{\sum D_i} - w_{-s} \frac{D_{-s}}{\sum D_i}.$$

Уравнение скорости.

Рассмотрим, как получают уравнение скорости реакции на самом простом примере: $A_1 + Z \rightarrow A_1' + Z_1$ и $A_2 + Z_1 \rightarrow A_2' + Z$. Граф реакции представлен на рис. 12. Базовые определители вершин: $D_Z = w_2 + w_{-1}$, $D_{Z_1} = w_1 + w_{-2}$. Сумма определителей:

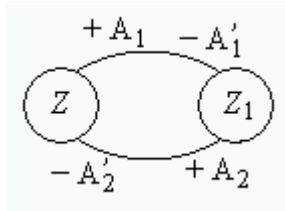


рис. 12

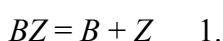
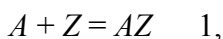
$$\sum D_i = w_1 + w_{-1} + w_2 + w_{-2}. \quad \text{Ярлык ребра 1 равен: } w_1 = k_1 P_{A_1}.$$

Записав выражения для всех ярлыков и подставив полученные значения в стационарное значение скорости $r_s - r_{-s} = w_s \frac{D_s}{\sum D_i} - w_{-s} \frac{D_{-s}}{\sum D_i}$, получаем итоговое выражение

$$r_1 - r_{-1} = r_2 - r_{-2} = \frac{w_1 w_2 - w_{-1} w_{-2}}{w_1 + w_{-1} + w_2 + w_{-2}} = \frac{k_1 k_2 P_{A_1} P_{A_2} - k_{-1} k_{-2} P_{A_1}' P_{A_2}'}{k_1 P_{A_1} + k_{-1} P_{A_1}' + k_2 P_{A_2} + k_{-2} P_{A_2}'}. \quad \text{Очевидна большая}$$

простота получения решения с использованием метода графов.

Рассмотрим в качестве другого примера модельную каталитическую реакцию (рис. 13):



Суммарная реакция: $A = B$. Здесь Z , AZ , BZ – промежуточные соединения, Z – активный каталитический центр.

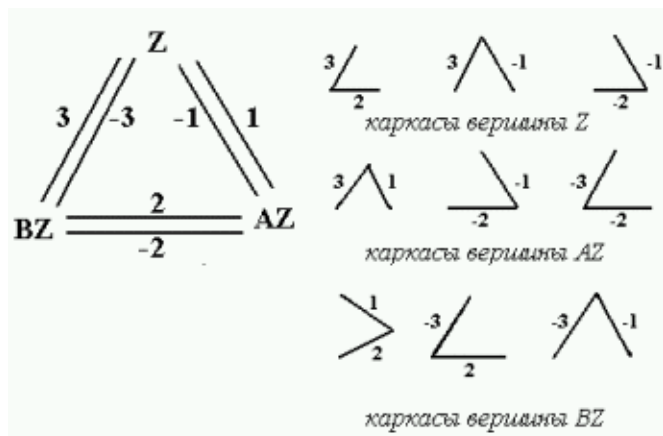


рис. 13

Промежуточные вещества связаны между собой

уравнением материального баланса: $[Z] + [AZ] + [BZ] = 1$, так как количество катализатора в системе постоянно. В соответствии с определениями, изложенными выше, выражения для весов дуг получаются, если скорости реакций (прямой и обратной) разделить на концентрации участвующих в реакции промежуточных веществ: $b_+ = r_+/[x_{+i}]$ и $b_- = r_-/[x_{-i}]$. Здесь b_+ и b_- - веса дуг прямой и обратной реакции соответственно; $[x_{+i}]$, $[x_{-i}]$ - концентрации промежуточных веществ, участвующих в прямой и обратной реакции. Запишем скорости прямой и обратной реакции для нашего механизма в соответствии с законом действующих масс.

$r_1 = k_1[A][Z]$, $r_{-1} = k_{-1}[AZ]$, $r_2 = k_2[AZ]$, $r_{-2} = k_{-2}[BZ]$, $r_3 = k_3[BZ]$, $r_{-3} = k_{-3}[B][Z]$. Веса реакций схемы: $b_1 = k_1[A]$, $b_{-1} = k_{-1}$, $b_2 = k_2$, $b_{-2} = k_{-2}$, $b_3 = k_3$, $b_{-3} = k_{-3}[B]$. Вычислим веса каркасов. Для вершины Z веса каркасов: $B_{Z1} = b_2b_3$, $B_{Z2} = b_1b_{-2}$, $B_{Z3} = b_{-1}b_{-2}$. Для AZ : $B_{AZ1} = b_1b_3$, $B_{AZ2} = b_1b_{-2}$, $B_{AZ3} = b_{-2}b_{-3}$. Для BZ $B_{BZ1} = b_1b_2$, $B_{BZ2} = b_2b_{-3}$, $B_{BZ3} = b_{-1}b_{-3}$. Суммарный вес каркасов Z : $B_Z = b_2b_3 + b_1b_{-2} + b_{-1}b_{-2}$. AZ : $B_{AZ} = b_1b_3 + b_1b_{-2} + b_{-2}b_{-3}$, BZ : $B_{BZ} = b_1b_2 + b_2b_{-3} + b_{-1}b_{-3}$. Суммарный вес графа: $B = B_Z + B_{AZ} + B_{BZ}$. Используя правило Мэсона для нахождения концентраций промежуточных веществ, мы можем получить стационарное кинетическое уравнение. Для нашей реакции с единственным циклом стационарная скорость любой стадии равна скорости расходования вещества A , или стационарной скорости образования вещества B . $R = k_{+2}[AZ] - k_{-2}[BZ]$. Поскольку $k_{+2} = b_{+2}$ и $k_{-2} = b_{-2}$ запишем предыдущее в виде $R = b_{+2}[AZ] - b_{-2}[BZ]$, или $R = \frac{b_2B_{AZ} - b_{-2}B_{BZ}}{B} =$

$$\frac{b_2(b_1b_3 + b_1b_{-2} + b_{-2}b_{-3}) - b_{-2}(b_1b_2 + b_2b_{-3} + b_{-1}b_{-3})}{b_1b_2 + b_2b_3 + b_1b_3 + b_{-1}b_{-2} + b_{-2}b_{-3} + b_1b_{-3} + b_1b_{-2} + b_2b_{-3} + b_{-1}b_3}$$

В числителе этого выражения большинство слагаемых сократится, и мы имеем выражение.

$$R = \frac{b_1b_2b_3 - b_{-1}b_{-2}b_{-3}}{b_1b_2 + b_2b_3 + b_1b_3 + b_{-1}b_{-2} + b_{-2}b_{-3} + b_1b_{-3} + b_1b_{-2} + b_2b_{-3} + b_{-1}b_3}$$

Подставив в это выражение величины весов, получим:

$$R = \frac{k_1 k_2 k_3 [A] - k_{-1} k_{-2} k_{-3} [B]}{k_1 [A] (k_2 + k_3 + k_{-2}) + k_{-3} [B] (k_{-1} + k_{-2} + k_2) + k_2 k_3 + k_{-1} k_{-2} + k_{-1} k_{-3}}.$$

Если все стадии необратимы, то уравнение значительно упрощается:

$$R = \frac{k_1 k_2 k_3 [A]}{k_1 [A] (k_2 + k_3) + k_2 k_3}.$$

И так мы видим, как эффективно теория графов может быть

применена для вывода стационарного кинетического уравнения.

Приложение

Операторный метод решения систем дифференциальных уравнений.

Рассмотрим уравнение типа $\frac{dx}{dt} + ax = 1$, где a - постоянный коэффициент, x и t -

переменные. Введем оператор $\frac{d}{dx} \equiv P$ и уравнение приобретает вид: $Px + ax = 1$. Считая P

постоянной величиной, получим решение $x = \frac{1}{P+a}$. Выражение $\frac{1}{P+a}$ называют

изображением функции x , оригинала. Переход от изображения к оригиналу основан на преобразованиях Лапласа. Преобразованная функция определяется интегралом:

$F(P) = \int_0^{\infty} e^{-Pt} f(t) dt$, где $F(P)$ - изображение, $f(t)$ - оригинал. Решение справедливо при

условии функция $x = f(t)$ и ее производные по t при $t = 0$ также равны нулю. При начальном

значении $x \neq 0$ используют преобразование Лапласа - Карсона: $F(P) = P \int_0^{\infty} e^{-Pt} f(t) dt$. В этом

случае изображение постоянной величины также будет постоянной. Для многих функций интегралы решены и составлены таблицы, используя которые находим оригинал

рассматриваемого примера: $x = \frac{1}{a} (1 - e^{-at})$. Аналогично для уравнения

$\frac{d^2x}{dt^2} + (a+b) \frac{dx}{dt} + abx = 1$, используя оператор P , получим $P^2x + (a+b)Px + abx = 1$, т.к.

$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d}{dt} \left[\frac{d}{dt} (x) \right] = \frac{d}{dt} Px = P^2x$, поскольку P не зависит от x . Решением будет:

$x = \frac{1}{P^2 + (a+b)P + ab}$. Для использования таблиц связи оригиналов с изображениями

преобразуем последние к виду $x = \frac{1}{(P+a)(P+b)}$. Окончательно находим оригинал

$x = \frac{1}{ab} - \frac{1}{a(b-a)} e^{-at} - \frac{1}{b(a-b)} e^{-bt}$. Если при $t = 0$ начальная концентрация x не равна нулю,

используем подстановку $\frac{dx}{dt} = Px - Px_0$, где x_0 - начальная концентрация. Аналогично и для

уравнения $\frac{d^2x}{dt^2} = P^2x - (P^2x_0 - Px_1)$, где $x_1 = \frac{dx}{dt}$ при $t = 0$. Для функции, являющейся

суммой функций от t , используют доказанное правило: изображение суммы функций равно

сумме изображений слагаемых. Таким образом, решение дифференциальных уравнений сводится к алгебраическим операциям и использованию таблиц изображений и оригиналов.

Таблица изображений и их оригиналов

ИЗОБРАЖЕНИЕ	ОРИГИНАЛ
$1/P$	t
$1/P^n$	$t^n/n!$
$1/(P+a)$	$1/a - e^{-at}/a$
$P/(P+a)$	e^{-at}
$\frac{P+b}{P+a}$	$\frac{b}{a} - \frac{b-a}{a} e^{-at}$
$\frac{1}{(P+a_1)(P+a_2)}$	$\frac{1}{a_1 a_2} - \frac{1}{a_1(a_2-a_1)} e^{-a_1 t} + \frac{1}{a_2(a_2-a_1)} e^{-a_2 t}$
$\frac{P}{(P+a_1)(P+a_2)}$	$\frac{1}{a_2-a_1} e^{-a_1 t} - \frac{1}{a_2-a_1} e^{-a_2 t}$
$\frac{P+b}{(P+a_1)(P+a_2)}$	$\frac{b}{a_1 a_2} - \frac{b-a_1}{a_1(a_2-a_1)} e^{-a_1 t} + \frac{b-a_2}{a_2(a_2-a_1)} e^{-a_2 t}$
$\frac{P^2}{(P+a_1)(P+a_2)}$	$-\frac{a_1}{a_2-a_1} e^{-a_1 t} + \frac{a_2}{a_2-a_1} e^{-a_2 t}$
$\frac{P(P+b)}{(P+a_1)(P+a_2)}$	$\frac{b-a_1}{a_2-a_1} e^{-a_1 t} - \frac{b-a_2}{a_2-a_1} e^{-a_2 t}$
$\frac{P^2+b_1 P+b_2}{(P+a_1)(P+a_2)}$	$\frac{b_2}{a_1 a_2} - \frac{a_1^2 - a_1 b_1 + b_2}{a_1(a_2-a_1)} e^{-a_1 t} + \frac{a_2^2 - a_2 b_1 + b_2}{a_2(a_2-a_1)} e^{-a_2 t}$
$\frac{(P+b_1)(P+b_2)}{(P+a_1)(P+a_2)}$	$\frac{b_1 b_2}{a_1 a_2} - \frac{a_1^2 - a_1(b_1+b_2) + b_1 b_2}{a_1(a_2-a_1)} e^{-a_1 t} + \frac{a_2^2 - a_2(b_1+b_2) + b_1 b_2}{a_2(a_2-a_1)} e^{-a_2 t}$
$\frac{1}{(P+a)^2}$	$\frac{1}{a^2} - \frac{1+at}{a^2} e^{-at}$
$\frac{P}{(P+a)^2}$	te^{-at}
$\frac{P+b}{(P+a)^2}$	$\frac{b}{a^2} - \frac{b}{a^2} e^{-at} - \frac{b-a}{a} te^{-at}$
$\frac{P^2}{(P+a)^2}$	$e^{-at} - ate^{-at}$
$\frac{P(P+b)}{(P+a)^2}$	$\frac{b}{a^2} - \frac{b}{a^2} e^{-at} - \frac{b-a}{a} te^{-at}$
$\frac{P^2+b_1 P+b_2}{(P+a)^2}$	$\frac{b_2}{a^2} - \frac{a^2 - ab_1 + b_2}{a} te^{-at} - \frac{b_2 - a^2}{a^2} e^{-at}$

$\frac{1}{(P+a_1)(P+a_2)(P+a_3)}$	$\frac{1}{a_1 a_2 a_3} - \frac{1}{a_1(a_2-a_1)(a_3-a_1)} e^{-a_1 t} + \frac{1}{a_2(a_2-a_1)(a_3-a_2)} e^{-a_2 t} + \frac{1}{a_3(a_3-a_1)(a_2-a_3)} e^{-a_3 t}$
$\frac{P}{(P+a_1)(P+a_2)(P+a_3)}$	$\frac{1}{(a_2-a_1)(a_3-a_1)} e^{-a_1 t} + \frac{1}{(a_2-a_1)(a_3-a_2)} e^{-a_2 t} + \frac{1}{(a_3-a_1)(a_2-a_3)} e^{-a_3 t}$
$\frac{P+b}{(P+a_1)(P+a_2)(P+a_3)}$	$\frac{b}{a_1 a_2 a_3} - \frac{b-a_1}{a_1(a_2-a_1)(a_3-a_1)} e^{-a_1 t} + \frac{b-a_2}{a_2(a_2-a_1)(a_3-a_2)} e^{-a_2 t} + \frac{b-a_3}{a_3(a_3-a_1)(a_2-a_3)} e^{-a_3 t}$
$\frac{P^2}{(P+a_1)(P+a_2)(P+a_3)}$	$\frac{a_1}{(a_1-a_2)(a_3-a_1)} e^{-a_1 t} + \frac{a_2}{(a_2-a_1)(a_3-a_2)} e^{-a_2 t} + \frac{a_3}{(a_3-a_1)(a_2-a_3)} e^{-a_3 t}$
$\frac{P(P+b)}{(P+a_1)(P+a_2)(P+a_3)}$	$\frac{b-a_1}{(a_2-a_1)(a_3-a_1)} e^{-a_1 t} - \frac{b-a_2}{(a_2-a_1)(a_3-a_2)} e^{-a_2 t} - \frac{b-a_3}{(a_3-a_1)(a_2-a_3)} e^{-a_3 t}$
$\frac{P(P^2+b_1P+b_2)}{(P+a_1)(P+a_2)(P+a_3)}$	$\frac{a_1^2 - a_1 b_1 + b_2}{(a_2-a_1)(a_3-a_1)} e^{-a_1 t} - \frac{a_2^2 - a_2 b_1 + b_2}{(a_2-a_1)(a_3-a_2)} e^{-a_2 t} - \frac{a_3^2 - a_3 b_1 + b_2}{(a_3-a_1)(a_2-a_3)} e^{-a_3 t}$
$\frac{P}{(P+a_1)^2(P+a_2)}$	$-\frac{1}{(a_2-a_1)^2} e^{-a_1 t} + \frac{1}{a_2-a_1} t e^{-a_1 t} + \frac{1}{(a_1-a_2)^2} e^{-a_2 t}$
$\frac{P+b}{(P+a_1)^2(P+a_2)}$	$\frac{b}{a_1^2 a_2} + \frac{b-a_1}{a_1(a_1-a_2)} t e^{-a_1 t} - \frac{a_1^2 - 2a_1 b + a_2 b}{a_1^2(a_2-a_1^2)} e^{-a_1 t} + \frac{b-a_2}{(a_1-a_2)^2} t e^{-a_2 t}$
$\frac{P(P+b)}{(P+a_1)^2(P+a_2)}$	$\frac{a_2-b}{(a_2-a_1)^2} e^{-a_1 t} + \frac{b-a_1}{a_2-a_1} t e^{-a_1 t} + \frac{b-a_2}{(a_1-a_2)^2} e^{-a_2 t}$
$\frac{P^2+b_1P+b_2}{(P+a_1)^2(P+a_2)}$	$\frac{b_2}{a_1^2 a_2} - \frac{(b-a_2)a_1^2 + (a_2-2a_1)b_2}{a_1^2(a_2-a_1)^2} e^{-a_1 t} - \frac{a_1^2 - a_1 b_1 + b_2}{a_1(a_2-a_1)} t e^{-a_1 t} - \frac{a_2^2 - a_2 b_1 + b_2}{a_2^2(a_1-a_2)^2} e^{-a_2 t}$

Литература.

Основные учебники.

1. И.А. Семиохин, Б.В. Страхов, А.И. Осипов, Кинетика гомогенных химических реакций, М., Изд-во Моск. ун-та, 1995.
2. Г.М. Панченков, В.П. Лебедев, Химическая кинетика и катализ, М., Химия, 1985.

Дополнительная литература

3. С. Бенсон, Основы химической кинетики, М., Мир, 1964.
4. Е.Н. Еремин, Основы химической кинетики, М., Высшая школа, 1976.
5. Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре, Курс химической кинетики, М., Высшая школа, 1984.
6. Е.Т. Денисов, О.М. Саркисов, Г.И. Лихтенштейн Химическая кинетика, М. Химия, 2000
7. Физическая химия, под.ред. К.С. Краснова, М., Высшая школа, т.2, 2002.
8. В.М. Байрамов Основы химической кинетики и катализа, М. Academa, 2003.

Литература по математическому аппарату сложных реакций.

1. Н.М. Родигин, Э.Н. Родигина, Последовательные химические реакции (математический анализ), М., Изд-во АН СССР, 1960 – операторный метод
2. И.И. Кудрявцев, Химические неустойчивости, М., Изд-во Моск. ун-та, 1987 – колебательные процессы.
3. Г. Николис, И.П. Пригожин, Самоорганизация в неравновесных системах, М. Мир, 1979 – колебательные процессы.
4. Н.Ф. Степанов, М.Е. Ерлыкина, Г.Г. Филиппов, Методы линейной алгебры в физической химии, М., Изд-во Моск. ун-та, 1976 – линейная алгебра.
5. С.Л. Киперман, Основы химической кинетики в гетерогенном катализе, М., Химия, 1979 – линейная алгебра и теория графов.
6. Г.С. Яблонский Ю В.И. Быков, А.Н. Горбань, Кинетические модели каталитических реакций, Новосибирск, СО Наука, 1983 – линейная алгебра и теория графов.