

УДК 541.22

## ЛИНЕЙНАЯ СТЕХИОМЕТРИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Г. Г. Филиппов и М. Е. Ерлыкина

Описание сложных химических превращений в терминах линейной алгебры — линейная стехиометрия — все шире используется в практике химических и химико-технологических исследований.

В обзоре рассмотрены методы решения наиболее часто встречающихся в термодинамике и кинетике задач, связанных с линейными комбинациями стехиометрических уравнений.

Библиография — 61 наименование.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	569
II. Атомы, молекулы и реакции . . . . .	570
III. Термодинамические приложения . . . . .	574
IV. Кинетика стационарных реакций . . . . .	578

## I. ВВЕДЕНИЕ

Стехиометрия определяется как «часть химии, включающая законы количественных соотношений между реагирующими веществами, вывод химических формул и установление уравнений химических реакций»<sup>1</sup>. В более широком смысле к стехиометрии относят применение законов сохранения материи и энергии к системам, в которых происходят физические и химические изменения<sup>2</sup>. Эти определения даны безотносительно к математическим средствам решения указанного класса задач.

В данном обзоре под линейной стехиометрией понимается описание сложных химических превращений на основе понятий линейной алгебры. Именно использование такого унифицирующего аппарата как векторы и матрицы позволяет максимально усилить характерную черту стехиометрии — получение общих результатов без детального знания всех особенностей изучаемого явления.

Язык и методы линейной алгебры<sup>3-5</sup> — широко используются в прикладной математике<sup>6</sup> и становятся все более необходимыми при разработке современной теории контактных и диффузионных процессов химической технологии<sup>7-9</sup>. В данном обзоре будут рассмотрены правила, связанные с линейными комбинациями стехиометрических уравнений химических реакций, для которых определены некоторые линейные или степенные функции, такие как энтальпия реакции или скорость реакции. Темы,

требующие больших познаний в области теории матриц, например системы реакций первого порядка<sup>10</sup>, планирование кинетического эксперимента<sup>11</sup> намеренно опущены.

Правила, связанные с линейными комбинациями стехиометрических уравнений, в определенной части сформулированы еще Гессом (1840 г.). Они широко используются в химической термодинамике, хотя и без матричной формулировки<sup>12, 13</sup>. Однако, когда речь идет о задачах, включающих большое число реакций, применение линейной алгебры столь же полезно, сколь и необходимо. К тому же матричная формулировка задачи — это в какой-то мере и формулировка алгоритма ее решения на ЭВМ.

Интересный круг вопросов возникает также в связи с линейными комбинациями стехиометрических уравнений, которые следует рассматривать и как молекулярные, если с точки зрения кинетики описываемые ими химические превращения подчиняются закону действующих масс. Начало исследования этих вопросов было положено Хориути<sup>14, 15</sup>. К настоящему времени сформировался целый большой раздел кинетики — кинетика стационарных реакций<sup>16-18</sup>. В теории стационарных реакций методы линейной алгебры находят самое непосредственное применение.

## II. АТОМЫ, МОЛЕКУЛЫ И РЕАКЦИИ

Рассмотрим замкнутую систему, содержащую  $N$  различных веществ, находящихся в равновесии между собой. Молекулярную формулу  $i$ -го вещества, состоящего из конечного числа атомов  $B_j$ \*, можно представить в виде

$$A_i = \sum_{j=1}^n \beta_{ij} B_j \quad (1)$$

где  $B_j$  — символ атома или заряда,  $\beta_{ij}$  — число атомов или зарядов сорта  $B_j$  в молекуле  $A_i$ . Тогда совокупность молекул  $A_1, A_2, \dots, A_N$ , состоящих из атомов  $B_1, B_2, \dots, B_n$ , запишется как система равенств:

$$\begin{aligned} A_1 &= \sum_{j=1}^n \beta_{1j} B_j \\ A_2 &= \sum_{j=1}^n \beta_{2j} B_j \\ &\vdots \\ A_N &= \sum_{j=1}^n \beta_{Nj} B_j \end{aligned} \quad (2)$$

или в матричном виде:

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \dots & \beta_{1n} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \dots & \beta_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \beta_{N1} & \beta_{N2} & \dots & \beta_{Nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B_1 \\ B_2 \\ \vdots \\ B_n \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$A = \beta B \quad (4)$$

\* Под атомами могут подразумеваться не только атомы в обычном понимании, но и различные группы атомов<sup>19, 20</sup> и другие структурные фрагменты молекул, например,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{>CH}_2$ ,  $\text{>CH}$  в алканах<sup>21</sup>.

Матрица  $\beta$  из коэффициентов  $\beta_{ij}$  размерности  $N \times n$  называется атомной матрицей. Она выражает состав молекулярной смеси в терминах атомных составляющих.

Если рассматривается некоторая реагирующая смесь веществ, то, используя вышеизложенные представления, каждому реактанту  $i$   $A_i$  можно поставить в соответствие в матрице  $\beta$  вектор — строку

$$\vec{\beta}_i = \|\beta_{i1}, \beta_{i2}, \dots, \beta_{in}\| \quad (5)$$

Предположим, что ранг матрицы  $\beta$  равен  $r$ , следовательно, число независимых векторов  $\vec{\beta}_i$  равно  $r$ . Пусть это будут первые  $r$  векторов (т. е. первые  $r$  строк матрицы  $\beta$ ). Тогда каждый последующий вектор с индексом  $r+1, r+2, \dots, N$  можно выразить как линейную комбинацию базисных векторов  $\vec{\beta}_1, \vec{\beta}_2, \dots, \vec{\beta}_r$  (6)

$$\alpha_{r+1,1} \vec{\beta}_1 + \alpha_{r+1,2} \vec{\beta}_2 + \dots + \alpha_{r+1,r} \vec{\beta}_r \quad (7)$$

или

$$\alpha_{r+1,N} \vec{\beta}_N = \alpha_{r+1,1} \vec{\beta}_1 + \dots + \alpha_{r+1,r} \vec{\beta}_r$$

Перенеся в этих уравнениях все члены в одну сторону, получим следующую систему:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{r+1} \alpha_{r+1,i} A_i &= 0 \\ \sum_{i=1}^{r+1} \alpha_{r+2,i} A_i &= 0 \\ &\vdots \\ \sum_{i=1}^{r+1} \alpha_{Ni} A_i &= 0 \end{aligned} \quad (8)$$

Уравнения (7), (8) соответствуют уравнениям химических реакций.

Числа  $\alpha_{ki}$  называются стехиометрическими коэффициентами веществ  $A_i$  в реакции ( $k=r+1, \dots, N; i=1, \dots, r+1$ ). Они отрицательны, если  $i$ -е вещество является исходным в  $k$ -й реакции, и положительны для получающихся продуктов. Совокупность стехиометрических коэффициентов для данного набора реакций образует стехиометрическую матрицу  $\alpha$ . В этой матрице каждой реакции соответствует вектор — строка  $\alpha_k = \|\alpha_{k1}, \dots, \alpha_{k, r+1}\|$

Таким образом, минимальное число реакций, необходимых для описания химических превращений в системе из  $N$  реактантов, равно  $N-r$ , где  $N$  — число реактантов  $A_i$  в рассматриваемой системе, а  $r$  — ранг ее атомной матрицы  $\beta$ .

Ранг атомной матрицы определяет число независимых компонентов реагирующей смеси. Это понятие успешно используется при изучении равновесий. А именно, для равновесной системы, в которой протекает  $N-r$  реакций, можно записать систему уравнений, выражающих условия химического равновесия (закон действующих масс):

$$\begin{aligned} K_1 &= f_1(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N) \\ K_2 &= f_2(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N) \\ &\vdots \\ K_{N-r} &= f_{N-r}(\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_N) \end{aligned} \quad (9)$$

где  $\eta_i$  — числа молей реактантов  $A_i$ . Эти  $N-r$  уравнений можно решить совместно с  $r$  уравнениями сохранения вещества:

$$\sum_{i=1}^N \beta_{ij} \eta_i = 0 \quad (j = 1, \dots, r) \quad (10)$$

чтобы получить состав равновесной смеси, исходя из некоторого первоначального состава. При этом, очевидно,  $N-r$  соотношений (10) служат для того, чтобы определить  $N-r$  значений  $\eta_i$  через  $r$  значений *независимых*  $\eta_i$ . Если известны эти  $r$  значений *независимых*  $\eta_i$ , состав любой равновесной смеси оказывается полностью определенным.

От *независимых* компонентов нужно отличать *ключевые* вещества, число которых равно числу независимых реакций, т. е. рангу  $R$  стехиометрической матрицы. Ключевые вещества принимаются в качестве независимых переменных для однозначного описания кинетики систем, в которых протекает одновременно несколько реакций.

Связь рангов атомной и стехиометрической матрицы, дается, например, в работе Ариса<sup>22</sup>:

$$R + r \leq N \quad (11)$$

Выражение (11) именуется стехиометрическим правилом Гиббса.

Первым приложением линейной алгебры к задачам стехиометрии как раз и явились теоремы о ранге атомной матрицы  $\beta$  и матрицы стехиометрических коэффициентов  $\alpha$ : Дюге (1921), см.<sup>23</sup>, Бринклей<sup>24</sup>, Пшежецкий и Рубинштейн<sup>25</sup>. Удобный численный метод нахождения ранга атомной матрицы описан недавно Хансоном<sup>26</sup>. Исползованию аппарата линейной алгебры для формализации задач, возникающих при изучении равновесий и кинетики химических реакций, посвящена работа Ариса<sup>27</sup>.

Поскольку часто бывает трудно заранее предугадать систему реактантов  $\{A_i\}$  для исследуемого химического превращения, то, естественно, возникает задача экспериментального определения числа независимых реактантов и, соответственно, ранга матрицы стехиометрических коэффициентов<sup>22</sup>. В этом случае для выбранных значений начальных условий проводят количественное определение всех  $N$  реактантов в системе для  $N+1$  различных моментов времени  $t_0, t_1, \dots, t_N$ , т. е. получают матрицу составов. Такой анализ позволяет свести задачу определения ранга стехиометрической матрицы к задаче определения ранга матрицы составов. Усложняющим моментом здесь является необходимость учитывать точность определения составов.

Отметим, что родственная задача возникает и при обработке данных спектрофотометрического анализа многокомпонентных систем в растворах<sup>28, 29</sup>.

Согласно (8) любую реакцию можно записать в следующей форме:

$$R_k \equiv \sum_i \alpha_{ki} A_i = 0 \quad (12)$$

где  $k$  — номер реакции,  $i$  — номер вещества.

При этом реакции  $\sum_i \alpha_{ki} A_i = 0$  и  $\sum_i (\gamma \alpha_{ki}) A_i = 0$  тождественны и, следовательно, важны только соотношения стехиометрических коэффициентов. Эти соотношения — рациональные числа; а для  $\alpha_{ki}$  всегда можно подобрать целочисленные значения.

В работах<sup>30-32</sup> были сформулированы различные условия, которым должны подчиняться  $\alpha_{ki}$ , но ни одна из этих формулировок не получила

признания. Обычно значения  $\alpha_{ki}$  выбирают равными наименьшим целым числам, совместимым с уравнением (12).

Если учесть, что  $\alpha$  — матрица стехиометрических коэффициентов  $\alpha_{ki}$ , а вектор — столбец из веществ ( $A_1, A_2, \dots, A_N$ ) — обозначить через  $A$ , то равенство (12) можно записать в виде:

$$\alpha A = 0 \quad (13)$$

Поскольку, согласно уравнению (1):

$$A_i = \sum_{j=1}^n \beta_{ij} B_j,$$

то уравнение химической реакции можно переписать в виде:

$$\sum_{i=1}^N \alpha_{ki} \sum_{j=1}^n \beta_{ij} B_j = 0 \quad (14)$$

$$(k = 1, 2, \dots, m)$$

Если уравнение химической реакции (12) записано так, что  $B_j$  линейно независимы (т. е. в базисе того пространства, которому принадлежат реагенты  $A_j$ ), то, меняя местами знаки суммирования, получим:

$$\sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^N (\alpha_{ki} \beta_{ij}) B_j = 0 \quad (15)$$

и

$$\sum_{i=1}^N \alpha_{ki} \beta_{ij} = 0$$

$$(j = 1, \dots, n; \quad k = 1, \dots, m)$$

Обозначив вектор — строку из элементов  $\alpha_{ki}$  через  $\vec{\alpha}_k$  получим:

$$\vec{\alpha}_k \vec{\beta} = 0 \quad (16)$$

Таким образом, для каждой реакции  $k$  имеется система  $n$  линейных однородных уравнений.

Коэффициенты  $\alpha_{ki} \beta_{ij}$  должны удовлетворять правилам валентности и законам сохранения массы и заряда.

Система линейных однородных уравнений (16) фактически используется для нахождения стехиометрических коэффициентов  $\alpha_{ki}$  в химических уравнениях. Числа  $\alpha_{ki} \beta_{ij}$  составляют матрицу  $\vec{\alpha} \vec{\beta}$  (в общем случае прямоугольную) размерности  $n \times N$  (число базисных элементов меньше числа веществ в реагирующей смеси). Поскольку ранг этой матрицы равен  $n$ , то система уравнений (16) будет совместной, но неопределенной. Способ решения таких систем уравнений описан, например, в книге <sup>5</sup>.

Может показаться странным, что набор реакций, протекающих в данной системе, не единственный, а определен лишь с точностью до числа независимых реакций. Однако для ряда задач термодинамики этот факт не является существенным, так как механизм достижения равновесия в системе не влияет на величины термодинамических потенциалов.

Для изучения же кинетики реакций такой подход не пригоден: если не учтен механизм достижения равновесия, то и быстрота достижения равновесия остается неопределенной.

Оказывается все же, что при некоторых допущениях можно исследовать вопрос и о скорости реакций, если ввести в рассмотрение стехиометрические уравнения, которые отражают кинетику процесса. Такие уравнения в дальнейшем будем называть молекулярно-стехиометрическими. Для молекулярно-стехиометрических уравнений можно определить некоторую степенную функцию концентраций реагентов — скорость реакции. Однако эти уравнения теряют свойство молекулярности при умножении на скаляр и сложении. Интересный прием работы с такими уравнениями состоит в сопоставлении им некоторой системы стехиометрических уравнений. Возникающие при этом задачи рассмотрены в разделе IV.

Именно то обстоятельство, что для стехиометрических и молекулярно-стехиометрических уравнений можно определить некоторые полезные функции, как раз и делает линейную стехиометрию действительно интересной для химика.

### III. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Из термодинамики известно, что для любой химической реакции можно определить изменения некоторых функций состояния (термодинамических потенциалов) таких, как внутренняя энергия  $U$ , энтальпия  $H$ , свободная энергия  $F$  и термодинамический потенциал  $G$ . Поскольку  $U$ ,  $H$ ,  $F$  и  $G$  функции состояния, то для любой химической реакции при определенных внешних условиях, например, стандартных ( $T=298^\circ\text{K}$  и  $p=1\text{ атм}$ ) можно записать:

$$\Delta P_k^0 = \sum_{i=1}^n \alpha_{ij} \Delta P_i^0 \quad (17)$$

где  $\Delta P_k^0$  изменение любого термодинамического потенциала  $U$ ,  $H$ ,  $F$  или  $G$  при химическом превращении такого числа молей реагирующих веществ, которое соответствует стехиометрическому уравнению реакции, а  $\Delta P_i^0$  изменения  $U$ ,  $H$ ,  $F$  и  $G$  для реакций образования отдельных реагентов из простых веществ.

При таком способе введения термодинамических потенциалов они не всегда доступны определению на опыте. Поэтому часто используется метод, основанный на алгебраическом суммировании уравнений химических реакций и соответствующих им величин термодинамических потенциалов. Такой прием впервые использован Гессом для определения энтальпий образования веществ.

Как показано в разделе II, совокупность реакций  $R_k$  над множеством веществ  $\{A_i\}$   $i=1, 2, \dots, N$  можно рассматривать как векторы  $\vec{\alpha}_k$  в некотором линейном векторном пространстве. Поскольку изменение термодинамических потенциалов связано с химической реакцией, то каждому вектору  $\vec{\alpha}_k$  в пространстве сопоставляется некоторое число — величина изменения термодинамического потенциала. Так как при линейном комбинировании векторов (реакций) эти числа подчиняются уравнению (17), то они образуют линейные функции над этим векторным пространством (пространством химических уравнений) <sup>5</sup>.

Как указано в разделе II, для каждой системы веществ  $\{A_i\}$  существует минимальный набор  $\bar{R}_k$  реакций, описывающих химические превращения в этой системе. Если для каждой реакции  $\bar{R}_k$ , входящей в этот базисный набор, известны  $\Delta P_k^0$  то и для любой  $l$ -й линейной комбинации

базисных реакций:

$$R_l = \sum_{k=1}^m \lambda_{lk} \bar{R}_k \left( \bar{R}_k = \sum_{i=1}^N \bar{\alpha}_{ki} A_i \right) \quad (18)$$

можно найти  $\Delta P_l^0$  используя свойства линейных функций в векторном пространстве<sup>5</sup>:

$$f(x + y) = f(x) + f(y) \quad (19)$$

$$f(\lambda x) = \lambda f(x) \quad (20)$$

Тогда, если требуется определить изменение неизвестного термодинамического потенциала  $\Delta P_l^0$  для какой-либо реакции  $R_l$ , следует выбрать некоторую систему базисных уравнений химических реакций с известными  $\Delta P_k^0$ . Эта система должна быть такой, чтобы реакция  $R_l$  была линейной комбинацией  $\bar{R}_k$ , т. е. чтобы выполнялось равенство (18).

На практике, например, в термохимии, для этой цели составляют так называемые термохимические циклы.

Для определения коэффициентов  $\lambda_{lk}$  существует несколько методов, один из которых описан в работе<sup>33</sup>.

Если подставить в выражение (18) равенство (12), то получим:

$$\sum_{i=1}^N \alpha_{li} A_i = \sum_{k=1}^m \lambda_{lk} \sum_{i=1}^N \bar{\alpha}_{ki} A_i \quad (21)$$

Изменение порядка суммирования и приравнивание коэффициентов при независимых  $A_i$  приводит к системе линейных уравнений относительно неизвестных  $\lambda_{lk}$ :

$$\alpha_{li} = \sum_{k=1}^m \lambda_{lk} \bar{\alpha}_{ki} \quad (i = 1, \dots, N) \quad (22)$$

или

$$\begin{pmatrix} \alpha_{l1} \\ \vdots \\ \alpha_{lN} \end{pmatrix} = \bar{\alpha}^T \begin{pmatrix} \lambda_{l1} \\ \vdots \\ \lambda_{lm} \end{pmatrix}$$

Число компонентов  $A_i$ , вступающих в реакцию, всегда больше или равно числу базисных реакций. Поэтому матрица  $\bar{\alpha}$  из коэффициентов  $\{\bar{\alpha}_{ki}\}$  для каждой реакции с индексом  $l$  будет иметь размерность  $m \times N$  ( $N > m$ ). Однако полученная система совместна, поскольку  $N - m$  уравнений линейно зависимы. Выбрав  $m$  независимых уравнений и решив полученную систему, определим  $\lambda_{lk}$ .

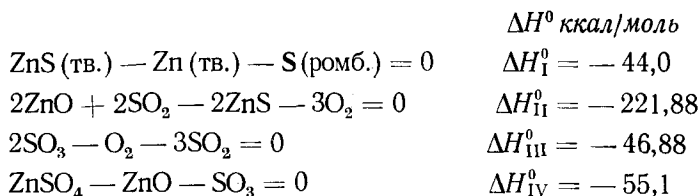
После того, как  $\lambda_{lk}$  определены, изменения потенциалов для  $l$ -й реакции находятся согласно свойствам линейной функции (19) и (20) через

$$\Delta P_l = \sum_{k=1}^m \lambda_{lk} \bar{P}_k \quad (23)$$

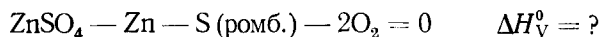
где  $\Delta \bar{P}_k$  — изменения термодинамических потенциалов для базисных уравнений химических реакций.

Рассмотрим следующий простой пример из сборника задач<sup>34</sup>. По заданной системе базисных реакций, для которых известны энтальпии об-

разования  $\Delta H^0$



нужно найти энтальпию  $\Delta H_V^0$  для реакции



Напишем для этой системы химических уравнений матрицу  $\bar{a}$

Zn	S	O <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	ZnO	ZnS	ZnSO <sub>4</sub>
-1	-1	0	0	0	0	1	0
0	0	-3	2	0	2	-2	0
0	0	-1	-3	2	0	0	0
0	0	0	0	-1	-1	0	1

тогда согласно (22) имеем

$$\begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ -2 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -3 & 2 & 0 & 2 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & -3 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 & 1 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \lambda_3 \\ \lambda_4 \end{pmatrix} \quad (24)$$

Выбрав в полученной системе уравнений (24) любые 4 линейно независимые, найдем

$\lambda_1=1$ ,  $\lambda_2=2$ ,  $\lambda_3=1/2$ ,  $\lambda_4=1$  и для  $H_V^0$ :

$$\begin{aligned} \Delta H_V^0 &= \Delta H_I^0 + 1/2 \Delta H_{II}^0 + 1/2 \Delta H_{III}^0 + \Delta H_{IV}^0 = \\ &= -(1 \times 44,0) - (1/2 \times 221,88) - (1/2 \times 46,88) - (1 \times 55,1) = \\ &= -223,48 \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

Описанный выше способ нахождения термодинамических потенциалов реакций по известным потенциалам для базисных реакций пригоден и для определения констант равновесия.

Так, если известны константы равновесия для базисных реакций  $K_{\bar{R}_k}$ , то поскольку

$$\lg K_R = -\Delta F_R^0/RT, \text{ а } \lg K_{\bar{R}_k} = -\Delta F_{\bar{R}_k}^0/RT,$$

из условия

$$\Delta F_R^0 = \sum_k \lambda_k \Delta F_{\bar{R}_k}^0$$

следует

$$\lg K_R = \sum_k \lambda_k \lg K_{\bar{R}_k}$$



Пример расчета константы равновесия процесса окисления сульфида мышьяка азотной кислотой по известным константам равновесия для пяти базисных реакций дается в работе <sup>33</sup>.

Эффективность вышеописанного метода вычисления термодинамических потенциалов особенно ярко проявляется в тех задачах, где возникают большие системы уравнений, для решения которых необходимо применение ЭВМ.

Так, например, для некоторого класса соединений можно рассматривать одновременно не один термохимический цикл, а множество таких циклов на выбранной совокупности базисных реакций и находить всевозможные их линейные комбинации, соответствующие реакциям образования различных соединений данного класса. Такая задача для борсодержащих соединений была поставлена и решена в работе <sup>35</sup>.

Как указано выше, молекулярную формулу любого вещества можно записать как:

$$A_i = \sum_{j=1}^n \beta_{ij} B_j \quad (25)$$

где  $B_j$  — некоторые структурные фрагменты (атомы, связи, группы атомов),  $\beta_{ij}$  — числа этих структурных фрагментов в молекуле.

Формально образование молекулы вида  $A_i$  из структурных элементов можно рассматривать как некоторую реакцию, в которой стехиометрическими коэффициентами будут  $\beta_{ij}$ .

Можно показать, что эти «реакции» являются векторами некоторого линейного пространства <sup>27</sup>.

Далее, если сопоставить каждой такой «реакции» некоторое число, например, энтальпию образования, испарения, плавления, удельный объем, т. е. любое экстенсивное свойство  $P(A_i)$  вещества  $A_i$ , и ввести постулат, что эти числа подчиняются следующим условиям

$$P(A_i + A_j) = P(A_i) + P(A_j) \quad (26)$$

$$P(\gamma A_i) = \gamma P(A_i) \quad (27)$$

где  $A_i$  и  $A_j$  — произвольные вещества, а  $\gamma$  — любое вещественное число, то  $P$  будет линейный функционал в рассматриваемом линейном пространстве. Если базисом в этом пространстве являются  $\{B_j\}$ , то линейная функция  $P$  представляется линейной формой

$$P(A_i) = \sum_{j=1}^n \beta_{ij} P_j \quad (28)$$

где  $\beta_{ij}$  — координаты вектора  $A_i$  в пространстве, а  $P_j$  — коэффициенты, не зависящие от  $\beta_{ij}$ .

Тогда, если имеется ряд веществ  $\{A_1, A_2, \dots, A_N\}$ , для которых известно некоторое свойство  $P$ , измеренное экспериментально, то можно записать следующую систему уравнений:

$$P(A_i) = \sum_{j=1}^n \beta_{ij} P_j \quad (i = 1, \dots, N) \quad (29)$$

Эта система уравнений несовместна, поскольку для реальных систем равенства (26) и (27) выполняются приближенно, и, кроме того, сами величины  $P(A_i)$  не являются точными, а определены с экспериментальной ошибкой.

Поскольку ранг «стехиометрической» матрицы в этом случае равен  $n$ , то только  $n$  чисел  $P(A_i)$  являются линейно независимыми. Остальные  $N-n$  величин  $P(A_i)$  будут линейными комбинациями выбранных  $n$  независимых  $P(A_i)$ . Пусть для простоты независимыми будут первые  $n$  уравнений системы (29). Тогда любое

$$P(A_s) = \sum_{i=1}^n \lambda_i \bar{P}(A_i)$$

где  $\lambda_i$  могут быть определены решениями системы типа (22).

Это уравнение позволяет определять неизвестные величины  $P(A_s)$ , подобрав соответствующую систему базисных уравнений с экспериментально определенными значениями  $\bar{P}(A_i)$ .

Однако такой способ расчета неизвестных физико-химических свойств веществ обладает двумя существенными недостатками, а именно: 1) экспериментальные ошибки для величин  $\bar{P}(A_i)$  базисных уравнений целиком войдут в искомое значение  $P(A_s)$ ; 2) этот способ позволяет рассчитывать  $P(A_s)$  по данному набору базисных уравнений для сравнительно небольшого круга соединений.

Поэтому гораздо чаще используется другой прием, когда для большого числа соединений по экспериментальным точкам рассчитывают коэффициенты  $P_j$  в уравнении (28) методом наименьших квадратов. Тогда по уравнению (28) с известными значениями  $P_j$  можно рассчитать данное свойство  $P$  в принципе для любого соединения рассматриваемого класса. Методы, использующие этот прием, получили название аддитивных. К ним можно отнести, например, методы Заудерса и Франклина<sup>36, 37</sup>, Лайдлера<sup>38</sup>, Бернштейна<sup>39</sup>, Аллена<sup>40</sup>, Бенсона и Баса<sup>41</sup>, Татевского<sup>42</sup> и др. Методы различаются лишь способом выбора базиса (структурных элементов  $B_j$ ), а следовательно, и различным числом членов в формуле (28). Подробный анализ различных аддитивных методов расчета физико-химических свойств соединений и сравнение точности их расчетных формул проведен в работах<sup>43-45</sup>.

Вопросы, связанные с математической постановкой задачи, анализом точности и надежности получаемых в аддитивных методах результатов, изложены в статьях<sup>46, 47</sup>.

#### IV. КИНЕТИКА СТАЦИОНАРНЫХ РЕАКЦИЙ

Сложное химическое превращение можно представить совокупностью молекулярных химических уравнений — механизмом реакции, если дополнительно к реагентам и продуктам ввести в рассмотрение «промежуточные» вещества<sup>48, 49</sup>. Интересно, что для объяснения химических изменений системы достаточно предположить существование промежуточных веществ в весьма малых количествах. Ситуация здесь примерно такая же, как в теории пограничного слоя, когда вводится предположение о большом градиенте свойства потока в весьма малом по толщине пристенном слое.

Молекулярные уравнения одновременно со стехиометрией описывают и кинетику, т. е. подчиняются закону действующих масс, на основании которого для любого молекулярного уравнения  $s$ , входящего в механизм сложной реакции, можно определить скорость  $r_s$ . Для идеальных систем  $r_s$  выражается следующим образом<sup>8</sup>.

$$r_s = k_s \prod_{i=1}^N [A_i]^{0_{is}} - k'_s \prod_{i=1}^N [A_i]^{v_{is}} \quad (30)$$

Здесь  $\theta_{is} = |\alpha_{is}|$  для реагентов и  $\theta_{is} = 0$  для продуктов;  $\gamma_{is} = |\alpha_{is}|$  для продуктов и  $\gamma_{is} = 0$  для реагентов;  $[A_i]$  — концентрации продуктов и реагентов. Это могут быть как концентрации в объеме, так и поверхностные концентрации.  $k_s$  и  $k'_s$  — константы скорости в прямом и обратном направлении, не зависящие от концентраций.

Пусть предполагаемый механизм реакции содержит  $S$  стадий

$$\sum_{i=1}^N \alpha_{is} A_i = 0 \quad (31)$$

$$s = 1, 2, \dots, S$$

в которых участвуют  $N$  реагентов, причем из них  $Q$  промежуточных веществ, а  $P = N - Q$  — реагентов и продуктов.

Введя в рассмотрение  $r_i$  — скорость исчезновения или выделения  $i$ -го вещества:

$$r_i = \sum_{s=1}^S \alpha_{is} r_s \quad (i = 1, \dots, N) \quad (32)$$

мы можем получить систему уравнений, описывающих локальную скорость химического превращения через известные скорости стадий  $r_s$ . Однако в эти уравнения будут входить и концентрации промежуточных веществ, измерение которых обычно не производится. Указанную трудность можно обойти путем привлечения классической гипотезы стационарности концентраций промежуточных веществ, согласно которой для них должно соблюдаться условие:

$$r_q = \sum_{s=1}^S \alpha_{qs} r_s = 0 \quad (33)$$

$$q = P + 1, P + 2, \dots, Q$$

Здесь  $\alpha_{qs}$  — стехиометрические коэффициенты промежуточного вещества  $q$  в  $s$ -й стадии механизма. Система (33) позволяет в ряде случаев явно выразить концентрации промежуточных веществ через концентрации продуктов и реагентов и тем самым решить задачу. Критический анализ гипотезы стационарности содержится в работе<sup>50</sup>.

Хориути<sup>14</sup>, а также Хориути и Накамура<sup>15</sup> показали, что существует и другой способ выражения условий стационарности, который для сложных механизмов более удобен, чем указанный уравнением (33). Эти авторы предложили рассмотреть линейные комбинации стадий, входящих в механизм сложной реакции. Получающиеся в результате этих линейных комбинаций стехиометрические уравнения принято называть маршрутами. Стехиометрические коэффициенты маршрута  $m$  будут иметь вид:

$$\alpha_{im} = \sum_s \alpha_{is} \nu_{sm} \quad (34)$$

где  $\nu_{sm}$  так называемые стехиометрические числа, т. е. множители для стадий  $s$ , которые вводятся перед сложением или вычитанием с другими стадиями.

Формально мы можем записать, как и в случае совокупности стадий, для совокупности маршрутов уравнение типа (32):

$$r_i = \sum_m \alpha_{im} r_m \quad (35)$$

где  $r_m$  — скорость по маршруту  $m$ , однако вид  $r_m$  нам еще неизвестен. Приравнявая уравнения (32) и (35) с учетом (34) получим:

$$\sum_s \alpha_{is} r_s = \sum_m \left( \sum_s \alpha_{is} v_{sm} \right) r_m$$

Изменив порядок суммирования, найдем:

$$\sum_s \alpha_{is} r_s = \sum_s \alpha_{is} \sum_m v_{sm} r_m$$

Приравнявая члены при  $\alpha_{is}$ , получим окончательно:

$$r_s = \sum_m v_{sm} r_m \quad (36)$$

Уравнение (36) описывает связь неизвестных скоростей по различным маршрутам с известными скоростями по стадиям. Остается только решить, как выбирать стехиометрические числа  $v_{sm}$ .

По предложению Хориути<sup>14, 15</sup> стехиометрические числа выбираются решением однородной системы уравнений:

$$\sum_s \alpha_{qs} v_{sm} = 0 \quad (q = P + 1, P + 2, \dots, Q) \quad (37)$$

Можно показать, что уравнение (37) является следствием гипотезы стационарности концентрации промежуточных веществ. Действительно, уравнение (33) можно представить в виде:

$$\sum_s \alpha_{qs} r_s = \sum_s \alpha_{qs} \sum_m v_{sm} r_m$$

и изменив порядок суммирования, найти:

$$\sum_m r_m \sum_s \alpha_{qs} v_{sm} = 0$$

Это приводит к уравнению (37). Именно уравнение (37) следует считать выражением условия стационарности по Хориути, однако в литературе<sup>17, 18</sup> принято называть таковым уравнение (36).

Система (37) содержит  $Q$  уравнений относительно  $S$  неизвестных  $v_s$ , причем  $Q < S$ . Число линейно-независимых решений этой системы  $M$  будет равно числу маршрутов и дается условием  $M = S - Q$ . Поскольку  $Q < S$ , то часть  $v_s$  является свободными переменными и их надо фиксировать для получения решения системы (37).

Таким образом, каждой совокупности молекулярных уравнений (механизму) можно сопоставить систему стехиометрических уравнений (маршрутов) и использовать систему уравнений (36) с  $v_{sm}$ , определенными из системы (37), для нахождения  $r_m$  и концентраций промежуточных веществ.

Рассмотрим в качестве примера сложную реакцию — пиролиз этана, предполагаемый стадийный механизм которой имеет вид<sup>51</sup>:





Здесь  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{H}_2$  являются реагентами и продуктами реакций ( $i=1, 2, 3, 4$ ), а  $\text{CH}_3^\cdot$ ,  $\text{H}^\cdot$  и  $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$  — промежуточными веществами ( $q=5, 6, 7$ ).

Система уравнений (37) для механизма I—V запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} v_{1m}(2) + v_{2m}(-1) + v_{3m}(0) + v_{4m}(0) + v_{5m}(0) &= 0 & E_1 \\ v_{1m}(0) + v_{2m}(0) + v_{3m}(1) + v_{4m}(-1) + v_{5m}(0) &= 0 & E_2 \\ v_{1m}(0) + v_{2m}(1) + v_{3m}(-1) + v_{4m}(1) + v_{5m}(-2) &= 0 & E_3 \end{aligned}$$

Приведем эту систему к каноническому виду методом ведущих операций<sup>52</sup>. Суть метода состоит в том, что исходная система уравнений  $E_1$ ,  $E_2$  и  $E_3$  заменяется эквивалентной ей системой, где некоторая переменная имеет коэффициент единицу в одном уравнении и ноль во всех остальных.

В нашем случае каноническую систему образуют уравнения:

$$\begin{aligned} v_{1m}(1) + \dots + v_{4m}(0) + v_{5m}(-1) &= 0 & (E_1 + E_2 + E_3)/2 \\ v_{2m}(1) + \dots + v_{4m}(0) + v_{5m}(-2) &= 0 & (E_3 + E_2) \\ v_{3m}(1) + v_{4m}(-1) + v_{5m}(0) &= 0 & E_2 \end{aligned}$$

и мы можем получить все множество решений  $v_{sm}$  ( $m=1, 2$ ) системы  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$ , назначая любые значения независимым переменным  $v_{4m}$  и  $v_{5m}$ . Исследуем допустимые решения, порождаемые выбором:

$$\begin{aligned} m=1: & \quad v_{41}=0; \quad v_{51}=1 \\ m=2: & \quad v_{42}=1; \quad v_{52}=0 \end{aligned}$$

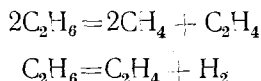
Маршрут  $v_{s1}$  будет иметь вид:

$$v_{s1}^T = (v_{11}, v_{21}, v_{31}, v_{41}, v_{51}) = (1, 2, 0, 0, 1)$$

Аналогично:

$$v_{s2}^T = (v_{12}, v_{22}, v_{32}, v_{42}, v_{52}) = (0, 0, 1, 1, 0)$$

Согласно (34) стехиометрические уравнения маршрутов имеют вид:



Найдем теперь скорости по этим маршрутам в предположении, что реакции, протекающие по уравнениям (I), (II) и (V), необратимы, а реакции (III) и (IV) — обратимы. Уравнения типа (36) в этом случае будут иметь вид:

$$k_1[\text{C}_2\text{H}_6] = r_1(1) + r_2(0) \quad (\text{IA})$$

$$k_3[\text{CH}_3^\cdot][\text{C}_2\text{H}_6] = r_1(2) + r_2(0) \quad (\text{IIA})$$

$$k_5[\text{C}_2\text{H}_5^\cdot] - k_5[\text{C}_2\text{H}_4][\text{H}^\cdot] = r_1(0) + r_2(1) \quad (\text{IIIA})$$

$$k_7[\text{H}^\cdot][\text{C}_2\text{H}_6] - k_8[\text{C}_2\text{H}_5^\cdot][\text{H}_2] = r_1(0) + r_2(1) \quad (\text{IVa})$$

$$k_9[\text{C}_2\text{H}_5^\cdot]^2 = r_1(1) + r_2(0) \quad (\text{VA})$$

из уравнений (IA) и (IIA) найдем

$$[\dot{\text{CH}_3}] = 2k_1/k_3$$

Уравнения (IA) и (VA) дадут

$$[\text{C}_2\text{H}_5] = \sqrt{\frac{k_1}{k_9} [\text{C}_2\text{H}_6]}$$

а из (IIIA) и (IV) получим

$$[\text{H}] = \frac{\sqrt{\frac{k_1}{k_2} [\text{C}_2\text{H}_6] (k_5 + k_8' [\text{H}'])}}{k_7 [\text{C}_2\text{H}_6] + k_9 [\text{C}_2\text{H}_4]}$$

Тогда согласно (IA) и (IIIA):

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 [\text{C}_2\text{H}_6] \\ r_2 &= k_7 [\text{C}_2\text{H}_6] [\dot{\text{C}}_2\text{H}_5] \left( \frac{k_5 + k_8 [\text{H}_2]}{k_7 [\text{C}_2\text{H}_6] + k_9 [\text{C}_2\text{H}_4]} - k_8 [\text{H}_2] \right) \end{aligned}$$

Зная  $r_1$  и  $r_2$ , можно легко найти скорость расходования этана в процессе пиролиза по уравнению (32):

$$r_{\text{C}_2\text{H}_6} = 2r_1 + r_2$$

Если концентрации промежуточных веществ связаны между собой какими-либо соотношениями, как это бывает при рассмотрении реакций на поверхности, то дополнительно к системе (36) нужно использовать и указанные уравнения связи. Полученные при этом результаты, выраженные в виде уравнения (35), можно сравнить с опытными данными и провести проверку адекватности механизма. Для реакций с несколькими маршрутами удобный путь сопоставления теории и опытных данных — это сравнение расчетных и экспериментальных селективностей<sup>53, 54</sup>.

Следует также отметить возможность существования реакций с несколькими независимыми механизмами. Отличительной чертой таких реакций является то, что число их маршрутов больше числа независимых реакций, которые могут протекать в данной системе реагентов<sup>18</sup>.

В ряде случаев при исключении промежуточных веществ удобно исходить не из системы (36), а использовать связанные с ней уравнения, предложенные Темкиным<sup>55, 56</sup>. Наконец, в принципе, можно выполнить все расчеты, основанные на системе (36), численно<sup>57</sup>, но в этом случае мы не будем иметь кинетических уравнений типа (35) в явном виде.

Введение маршрутов, помимо облегчения вывода кинетических уравнений в предположении стационарности концентраций промежуточных веществ, в известной степени дает и основу для классификации сложных реакций. Если ранее различали сложные последовательные или параллельные реакции, то при использовании маршрутов это различие несущественно, и такие реакции — просто реакции с несколькими маршрутами. Интересный класс сложных реакций составляют реакции с одним маршрутом. К ним относятся, например, синтез аммиака, синтез метилового спирта, реакция водорода с бромом и др. Реакция с одним маршрутом допускает более детальное теоретическое исследование, чем реакции с несколькими маршрутами<sup>16, 17</sup>. В частности, для одномаршрутной реакции можно выразить скорость по маршруту как разность скоростей в прямом  $r_m'$  и обратном  $r_m''$  направлении, а для обратимых маршрутов

найти связь константы равновесия  $\frac{r'_m}{r''_m}$  для маршрута с константами скоростей стадий  $k_s$  и  $k'_s$  посредством введения так называемого среднего стехиометрического числа<sup>58, 59</sup>, определение которого можно выполнить экспериментально<sup>59-61</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Краткая химическая энциклопедия, т. 4, «Советская энциклопедия», М., 1965.
2. Encyclopedia of Chemical Technology, Edited by R. E. Kirk, D. F. Othmer, vol. 13, Interscience Encyclopedia Inc., N. Y., 1954.
3. И. М. Гельфанд, Лекции по линейной алгебре, «Наука», М., 1966.
4. П. Халмош, Конечномерные векторные пространства, Физматгиз, М., 1963.
5. Л. И. Головина, Линейная алгебра и некоторые ее применения, «Наука», М., 1971.
6. К. Ланцош, Практические методы прикладного анализа, Физматгиз, М., 1961.
7. E. E. Petersen, Chemical reaction analysis, Prentice-Hall, N.-Y., 1965.
8. Р. Арис, Анализ процессов в химических реакторах, «Химия», Л.-д — М., 1967.
9. N. R. Amundson, Mathematical methods in chemical engineering. Matrices and their applications, Prentice-Hall, N.-Y., 1966.
10. Дж. Уэй, Ч. Претер, Катализ, полифункциональные катализаторы и сложные реакции, «Мир», М., 1965.
11. В. Н. Писаренко, А. Г. Погорелов, Планирование кинетических исследований, «Наука», М., 1969.
12. Г. Льюис, М. Рендалл, Химическая термодинамика, ОНТИ, ХИМТЕОРЕТ, Л., 1936.
13. Курс физической химии, под общей редакцией Я. И. Герасимова, т. 1, ГХИ, 1963.
14. J. Horiuti, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 5, 1 (1957).
15. J. Horiuti, T. Nakamura, Ztschr. physik. chem., 11, 358 (1957).
16. J. Horiuti, T. Nakamura, Adv. in Catalysis, 17, 1, Academic Press, N.-Y., 1967.
17. М. И. Темкин, в сб. Научные основы подбора и производства катализаторов, «Наука», Новосибирск, 1964, стр. 46.
18. М. Н. Темкин, в сб. Механизм и кинетика сложных каталитических реакций, «Наука» М., 1970, стр. 57.
19. G. V. Dantzig, J. C. De Haven, J. Chem. Phys., 36, 2620 (1962).
20. R. Aris, Amer. Sci., 58, 419 (1970).
21. Н. Ф. Степанов, М. Е. Ерлыкина, О. Е. Грикина, ЖФХ, 46, 543 (1972).
22. R. Aris, R. H. S. Mah, Ind. Engng. Chem. Fund., 2, 90 (1963).
23. И. Пригожин, Р. Дефэй, Химическая термодинамика, «Наука», Новосибирск, 1966.
24. S. R. Brinkley, J. Chem. Phys., 14, 565 (1946).
25. С. Я. Пшежецкий, Р. Н. Рубинштейн, ЖФХ, 21, 659 (1947).
26. D. T. Hanson, Chem. Engng., 78 (8), 123 (1971).
27. R. Aris, Arch. Rational. Mech. Anal., 19, 81 (1965).
28. R. M. Wallace, S. M. Katz, J. Phys. Chem., 68, 3890 (1964).
29. J. J. Kankare, Analyt. Chem., 42, 1322 (1970).
30. C. J. Pings, Chem. Engng. Sci., 17, 573 (1962).
31. R. Aris, Там же, 18, 554 (1963).
32. Я. М. Буждан, В. Л. Тимошенко, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1966, № 7, вып. 2, 3.
33. А. В. Лузанов, ЖФХ, 40, 1136 (1966).
34. М. Х. Карапетьянц, Примеры и задачи по химической термодинамике, Росвузиздат, 1963.
35. M. F. Guest, J. B. Pedley, J. Chem. Therm., 1, 345 (1969).
36. M. Souders, C. G. Matthews, C. O. Hurd, Ind. Eng. Chem., 41, 1037 (1949).
37. J. L. Franklin, Там же, 41, 1070 (1949).
38. K. J. Laidler, Canad. J. Chem., 34, 628 (1956).
39. H. J. Bernstein, J. Chem. Phys., 20, 263 (1952).
40. T. L. Allen, Там же, 31, 1039 (1959).
41. S. W. Benson, J. H. Buss, Там же, 29, 546 (1958).
42. В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд. МГУ, 1953.
43. Н. Ф. Степанов, М. Е. Ерлыкина, Вестник МГУ, Химия, 1970, 514—519.
44. Н. Ф. Степанов, М. Е. Ерлыкина, Там же, 1971, 172.
45. Н. Ф. Степанов, М. Е. Ерлыкина, Там же, 1971, 301.
46. Н. Ф. Степанов, М. Е. Ерлыкина, ЖФХ, 46, 1599 (1970).

47. М. Е. Ерлыкина, Н. Ф. Степанов, С. С. Яровой, Вестник МГУ, «Химия», **13**, 191 (1972).
  48. Д. А. Франк-Каменецкий, Успехи химии, **10**, 373 (1941).
  49. Е. Христиансен, в сб. Катализ, исследование гетерогенных процессов, ИЛ, М., т. 2, 1956.
  50. J. R. Bowen, A. Acrivos, A. Oppenheim, Chem. Engng. Sci., **18** (3), 177 (1963).
  51. Г. Г. Филиппов, ЖФХ, **44**, 2520 (1970).
  52. Дж. Данциг, Линейное программирование, «Прогресс», М., 1966.
  53. А. И. Горбунов, К. А. Андрианов, Г. Г. Филиппов, А. П. Белый, С. А. Голубцов, Н. С. Фельдштейн, ДАН, **194**, 92 (1970).
  54. Г. Г. Филиппов, А. И. Горбунов, А. П. Белый, С. А. Голубцов, ЖФХ, **46**, 340 (1972).
  55. М. И. Темкин, ДАН, **152**, 156 (1963).
  56. В. Е. Островский, П. В. Кулькова, М. С. Харсон, М. И. Темкин, Кинетика и катализ **5**, 469 (1964).
  57. И. А. Малкин, Г. М. Островский, Ю. С. Снаговский, Исследование кинетики сложных каталитических реакций с помощью электронных машин, Препринт докл. на IV Междунар. конгр. по катализу, Симп. «Механизм и кинетика сложных каталитических реакций», М., 1968.
  58. Д. Хориути, в сб. Катализ. Труды Первого международного конгресса по катализу, ИЛ, М., 1960, стр. 380.
  59. J. Horvut, J. Catalysis, **1**, 199 (1962).
  60. С. Л. Киперман, Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, «Наука», М., 1964.
  61. А. А. Хоменко, Л. О. Апельбаум, Ф. С. Шуб, М. И. Темкин, Кинетика и катализ, **11**, 1480 (1970).
-