

Р. Г. ЭРЕНБУРГ

О СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОМ ЧИСЛЕ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 1 III 1973)

Рассмотрим реакцию, протекающую по нескольким независимым маршрутам, каждый из которых включает несколько медленных неравновесных стадий.

Введем обозначения. Пусть $A = -\sum_s f_s \mu_s$ — сродство суммарной реакции по де-Донде ^(1, 2), где f_s — стехиометрические коэффициенты веществ в химическом уравнении реакции, положительные для конечных и отрицательные для исходных продуктов; μ_s — их химические (электрохимические) потенциалы; $V = \bar{V} - \bar{V}$ — скорость суммарной реакции, равная разности чисел ее пробегов в прямом и обратном направлениях в единицу времени; V^0 — скорость обмена суммарной реакции, т. е. $V^0 = \bar{V} = \bar{V}$ при $A = 0$; $V_p = V_p - V_p$ — скорость суммарной реакции по маршруту p ; V_p^0 — скорость обмена реакции по маршруту p ; A_{pi} — сродство стадии i в маршруте p ; ν_{pi} — истинное стехиометрическое число стадии pi , равное числу ее пробегов, приходящихся на один пробег суммарной реакции по маршруту p ; $\nu_{pi} = \bar{\nu}_{pi} - \bar{\nu}_{pi}$ — скорость стадии pi , равная разности чисел пробегов стадии в прямом и обратном направлениях в единицу времени; $\bar{V}_{pi} = \nu_{pi} / \nu_{pi} = \bar{V}_{pi} - \bar{V}_{pi}$ — скорость стадии pi , выраженная в эквивалентном количестве пробегов суммарной реакции, причем $\bar{V}_{pi} = \bar{\nu}_{pi} / \nu_{pi}$ и $\bar{V}_{pi} = \bar{\nu}_{pi} / \nu_{pi}$.

Предполагается, что различным маршрутам соответствует одно и то же химическое уравнение суммарной реакции. В случае гетерогенных реакций, протекающих на энергетически неоднородной поверхности с конечным числом различных типов мест, на которых данная реакция протекает с разными скоростями или даже по другому механизму, эти участки поверхности удобно относить к разным независимым маршрутам.

Для элементарной стадии действительно соотношение ⁽³⁾

$$\bar{\nu}_{pi} / \bar{\nu}_{pi} = \bar{V}_{pi} / \bar{V}_{pi} = \exp(A_{pi}/RT). \quad (1)$$

Так как в стационарных условиях $V_p = V_{pi}$, то отсюда

$$V_p = \bar{V}_{pi} (\bar{V}_{pi} / \bar{V}_{pi} - 1) = \bar{V}_{pi} [\exp(A_{pi}/RT) - 1].$$

Дифференцируя это равенство по A , имеем при $A = 0$

$$(\partial V_p / \partial A)_{A=0} = (V_{pi}^0 / RT) (\partial A_{pi} / \partial A)_{A=0}. \quad (2)$$

Соотношение (2) можно получить сразу, воспользовавшись формулой неравновесной термодинамики ⁽²⁾

$$V_{pi} = V_{pi}^0 A_{pi} / RT, \quad (3)$$

верной при $A_{pi} \ll RT$. Выразив из (2) величину $(\partial A_{pi} / \partial A)_{A=0}$ и подставив ее в выражение $\sum_i \nu_{pi} (\partial A_{pi} / \partial A)_{A=0} = 1$, вытекающее из

$$A = \sum_i \nu_{pi} A_{pi}, \quad (4)$$

получим $(\partial V_p / \partial A)_{A=0} = 1/RT \sum_i (v_{pi} / V_{pi}^0)$. Для независимых маршрутов $V = \sum_p V_p$ и, следовательно, $(\partial V / \partial A)_{A=0} = \sum_p (\partial V_p / \partial A)_{A=0}$, то отсюда

$$\left(\frac{\partial V}{\partial A} \right)_{A=0} = \frac{1}{RT} \sum_p \frac{1}{\sum_i (v_{pi}^2 / v_{pi}^0)} = \frac{1}{RT} \sum_p \frac{1}{\sum_i (v_{pi} / V_{pi}^0)} \quad (5)$$

Аналогичное соотношение для частного случая одномаршрутной гетерогенной электрохимической реакции было выведено в (4).

Можно провести аналогию между многостадийной реакцией и разветвленной электрической цепью. В рамках этой аналогии величину $(\partial V / \partial A)_{A=0}$ можно назвать проводимостью реакции вблизи равновесия. Для одномаршрутной реакции с единственной медленной стадией Хориути (3) была выведена формула, позволяющая рассчитать истинное стехиометрическое число медленной стадии r из экспериментальных данных

$$v_r = (V^0 / RT) / (\partial V / \partial A)_{A=0} \quad (6)$$

Величина V^0 может быть определена в некоторых случаях непосредственно (например, радиохимическим методом) или же экстраполяцией V из области, далекой от равновесия. При нескольких медленных стадиях истинная скорость обмена V^0 и экстраполированная величина V_e^0 должны различаться. При этом при различной степени неравновесности реакции, т. е. при изменении A , может наблюдаться смена скорость определяющей стадии, и появляется возможность определения нескольких значений V_e^0 . Если концентрации промежуточных продуктов реакции в реакционной зоне сохраняют предельные значения во всем исследуемом интервале A (т. е. когда их мольные доли или степени покрытия поверхности близки к 0 или 1) или вообще не зависят от A , то V_e^0 совпадает с V_{pi}^0 скорость определяющей стадии.

В общем случае целесообразно наряду с так называемым экстраполированным стехиометрическим числом v' , рассчитываемым с использованием V_e^0 (5-8), ввести также величину v_{pi}^0 , определенную как

$$v_{pi}^0 = (V_{pi}^0 / RT) / (\partial V / \partial A)_{A=0}, \quad (7)$$

которая далее будет называться кажущимся стехиометрическим числом стадии pi (v_{pi}^0 будет совпадать с v' в случае $V_{pi}^0 = V_e^0$). В принципе можно рассчитать столько различных v_{pi}^0 , сколько имеется медленных стадий pi . Возможность вычисления нескольких значений v' отмечалась в (5, 6).

Подставив (5) в (7), получим $v_{pi}^0 = V_{pi}^0 \left[\sum_p \left[\sum_i (v_{pi} / V_{pi}^0) \right]^{-1} \right]$, откуда

$$\sum_p \frac{1}{\sum_i (v_{pi} / v_{pi}^0)} \quad (8)$$

Для одномаршрутной реакции (8) принимает вид $\sum_i (v_i / v_i^0) = 1$, а для реакции, включающей несколько маршрутов, в каждом из которых имеется только одна медленная стадия, $\sum_p (v_p^0 / v_p) = 1$.

Так как, по определению, v_p и v_{pi}^0 одного знака, то из (8) следует для двух указанных случаев $v_i^0 \geq v_i$ и $v_p^0 \leq v_p$. Экспериментальное установление неравенств может служить указанием на наличие нескольких медленных стадий, последовательных или параллельных. Формулу (8) (а также (5)) целесообразно использовать как критерий при выборе механизма. Определив несколько значений v^0 , можно при помощи (8) проверить их согласованность с различными вероятными стадийными схемами реакции. Эту проверку целесообразно проводить при нескольких наборах концентраций исходных и конечных продуктов реакции.

Чем быстрее какая-либо стадия, тем больше ее скорость обмена V_{pi}^0 , а следовательно, и v_{pi}^0 . Поэтому для данного маршрута члены v_i/v_i^0 , отвечающие наиболее быстрым стадиям, дают наименьший вклад в (8). Для одномолекулярной реакции v_i/v_i^0 может меняться от 0 до 1 и является характеристикой относительной медленности данной стадии по сравнению с другими вблизи равновесия. Более медленным стадиям соответствуют большие значения v_i/v_i^0 . Для параллельных стадий аналогичную роль играет отношение v_p^0/v_p , меняющееся в тех же пределах. Здесь более быстрой стадии соответствует большее v_i^0/v_p . Из (8) видно, что $v_{pi}^0 = v_{pi}$ только для реакции с единственной медленной лимитирующей стадией.

Введем в рассмотрение величину $(\partial V_{pi}/\partial A_{pi})_{A=0} = (\partial V_p/\partial A_{pi})_{A=0}$, которую назовем проводимостью стадии pi . Дифференцируя (3) по A_{pi} и принимая $A_{pi} = 0$, найдем $(\partial V_{pi}/\partial A_{pi})_{A=0} = V_{pi}^0/RT$. Из сравнения этого выражения с (7) видно, что v_{pi}^0 равно отношению проводимостей стадии pi и суммарной реакции. Использование аналогии между сложной реакцией и электрической цепью позволяет, например, сразу написать (8).

Для одномолекулярной реакции кажущееся стехиометрическое число показывает также, во сколько раз сродство суммарной реакции больше сродства стадии i , т. е. величина $1/v_i^0$ является «энергетической долей» стадии в общем энергетическом балансе реакции вблизи равновесия. Действительно, подставляя (2) в (7), получим

$$1/v_i^0 = (\partial A_i/\partial A)_{A=0} \quad (9)$$

(при единственной медленной стадии ($A = v_i A_i$) $v_i^0 = v_i$ равно числу ее повторений, приходящихся на один побор суммарной реакции (^{3, 6})).

В литературе обсуждалось также стехиометрическое число, рассчитываемое с использованием V^0 (⁶⁻⁸) (обозначим это число \bar{v}^0), т. е.

$$\bar{v}^0 = (V^0/RT) / (\partial V/\partial A)_{A=0}. \quad (10)$$

Установим связь между \bar{v}^0 и v_{pi}^0 . Воспользуемся для этого соотношением, выведенным Темкиным (⁹) для суммарного маршрута реакции, которое при условии независимости реакционных маршрутов можно применить к любому из них

$$\bar{V}_p \left(\frac{1}{\bar{V}_{p1}} + \frac{\bar{V}_{p1}}{\bar{V}_{p1} \bar{V}_{p2}} + \frac{\bar{V}_{p1} \bar{V}_{p2}}{\bar{V}_{p1} \bar{V}_{p2} \bar{V}_{p3}} + \dots \right) = 1. \quad (11)$$

При равновесии ($A = 0$, $\bar{V}_{pi} = \bar{V}_{pi}$) (11) переходит в

$$1/V_p^0 = \sum_i (v_{pi}/v_{pi}^0) = \sum_i (1/V_{pi}^0). \quad (12)$$

И так как $V^0 = \sum_p V_p^0$, то отсюда

$$V^0 = \sum_p \frac{1}{\sum_i (v_{pi}/v_{pi}^0)} = \sum_p \frac{1}{\sum_i (1/V_{pi}^0)}. \quad (13)$$

Сравнивая (7), (10) и (13), получаем

$$\bar{v}^0 = \sum_p \frac{1}{\sum_i (1/v_{pi}^0)}. \quad (14)$$

В то время, как для одномолекулярной реакции v_i^0 может принимать сколько угодно большие значения, \bar{v}^0 ограничена наибольшим и наименьшим значениями v_i . Для реакции с единственной медленной стадией r $\bar{v}^0 = v_r^0 = v_r$.

Рассмотрим подробнее случай одномаршрутной реакции. Используем соотношение

$$\bar{V}/\bar{V} = \prod_i (\bar{V}_i/V_i), \quad (15)$$

выведенное в (9). Сочетая (15) с (1), получим $\bar{V}/\bar{V} = \exp\left[\sum_i (A_i/RT)\right]$, откуда $V = \bar{V} - \bar{V} = \bar{V} \left[\exp \sum_i (A_i/RT) - 1\right]$. Дифференцируя это равенство по A и принимая $A = 0$, имеем $(\partial V/\partial A)_{A=0} = (V^0/RT) \left(\partial \sum_i A_i/\partial A\right)_{A=0}$. Из сопоставления этого выражения с (10) вытекает

$$\bar{v}^0 = \left(\partial A/\partial \sum_i A_i\right)_{A=0}. \quad (16)$$

В (9) было введено понятие среднего стехиометрического числа

$$\bar{v} = A / \sum_i A_i. \quad (17)$$

Легко видеть, что \bar{v}^0 является предельным значением \bar{v} при $A \rightarrow 0$. Поэтому целесообразно назвать величину \bar{v}^0 равновесным средним стехиометрическим числом реакции. Величина \bar{v} может изменяться с изменением A , но в частном случае равенства всех v_i между собой будет $\bar{v} = \bar{v}^0 = v_i$, т. е. \bar{v} не зависит от A .

Отметим также, что из (7) и (10) следует

$$V^0/\bar{v}^0 = V_i^0/v_i^0. \quad (18)$$

Формула (18) позволяет особенно просто рассчитать V^0 по экспериментальным величинам V_i^0 и v_i^0 , относящимся только к одной скорости определяющей стадии, не требуя их измерения для других стадий, при условии равных v_i ($\bar{v} = \bar{v}^0$). В общем случае скорость суммарной реакции вблизи равновесия, в отличие от (3), будет

$$V = V^0 A / \bar{v}^0 RT, \quad (19)$$

где $V^0/\bar{v}^0 RT = (\partial V/\partial A)_{A=0}$. Соотношение (5) устанавливает таким образом связь феноменологического коэффициента суммарной реакции (2), равного ее проводимости, с таковыми отдельных стадий.

Выведенные в этой работе соотношения пригодны для реакции с независимыми маршрутами. Поэтому для их использования схемы реакций с ветвлениями (в которых промежуточные продукты, образуемые, например, в какой-либо одной стадии, могут расходоваться в нескольких параллельных стадиях) необходимо преобразовывать в схемы с независимыми маршрутами, пользуясь, в частности, следующим условием стационарности

$$\sum_p V_{pi} = \sum_p V_{p,i+1} = \sum_p V_p, \quad (20)$$

где индекс i относится к стадиям непосредственно до узла ветвления, а индекс $i+1$ — к стадиям сразу после него. Соотношение (20) аналогично закону Кирхгофа для электрических цепей.

В заключение приношу глубокую благодарность Л. И. Кришталику за внимание к работе и весьма ценное обсуждение.

Институт электрохимии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 II 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. Пригожин, Р. Дэфэй, Химическая термодинамика, Новосибирск, 1966.
² Р. Хаазе, Термодинамика необратимых процессов, М., 1967. ³ J. Horiuti, J. Res. Inst. for Catalysis, Hokkaido Univ., 1, 8 (1948). Дз. Хориуги, Сборн. Проблемы физ. хим., 2, 39 (1959). ⁴ A. C. Riddiford, J. Chem. Soc., 1960, 1175.
⁵ K. J. Vetter, Zs. Elektrochem., 59, 435 (1955). ⁶ А. Н. Фрумкин, ДАН, 119, 348 (1958). ⁷ A. C. Makrides, J. Electrochem Soc., 109, 256 (1962). ⁸ Л. И. Кришталик, Электрохимия, 1, 346 (1965). ⁹ М. И. Темкин, ДАН, 152, 156 (1963).