

Член-корреспондент АН СССР В. В. КАФАРОВ, В. Н. ПИСАРЕНКО,  
Л. А. МАСЧЕВА, О. Н. СМЕРНОВА

## О РОЛИ СТЕХИОМЕТРИИ В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

Известно, что в настоящее время решение общей проблемы определения механизма и кинетики сложной химической реакции проводится в основном по схеме: 1) выбор гипотетических механизмов протекания сложной химической реакции и выведение кинетических уравнений; 2) предварительное планирование кинетического эксперимента и получение «стартовых» значений кинетических констант; 3) уточнение кинетических констант; 4) выбор с использованием методов дискриминационного анализа механизма протекания реакции среди совокупности конкурирующих.

Роль первого этапа общей схемы решения исключительно велика, ибо необоснованно построенная, неполная система конкурирующих гипотез не приводит к получению кинетической модели, отражающей механизм явления. Практика показывает при этом, что экспериментатор, как правило, не может, исходя из интуитивных соображений, грамотно выбрать достаточно полную систему конкурирующих гипотез, в особенности если речь идет о многостадийных реакциях.

Ввиду изложенного предлагается формализованный метод решения первого этапа изучения механизма и кинетики химической реакции, базирующийся на стехиометрическом анализе реагирующей системы.

Следовательно, задача ставится таким образом. Предполагается, что известны, например, из теоретических посылок, а также из физических измерений исходные реагенты, промежуточные вещества и продукты реакции, которые будем называть молекулярными видами  $M_i^B$ ,  $i=1, \dots, N$ . Требуется определить все возможные элементарные химические реакции, происходящие среди  $N$  молекулярных видов  $M_i^B$ , и на их основе построить системы конкурирующих гипотез о механизме протекания химической реакции.

В дальнейшем изложении будем использовать следующие определения (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>).

1. Каждый молекулярный вид  $M_i^B$  может быть представлен как

$$M_i^B = \sum_{j=1}^M \alpha_{ij} M_j^A, \quad (1)$$

где  $\alpha_{ij}$  — целые числа, а  $M_j^A$ , называемые атомными видами, есть символы химических элементов и даже молекулярных структур, которые остаются неизменными в ходе изучаемой реакции.

2. Любая химическая реакция  $R_r$  среди множества молекулярных видов может быть представлена линейным соотношением типа

$$R_r = \sum_{i=1}^N \beta_{ri} M_i^B = 0, \quad r=1, \dots, Q. \quad (2)$$

Причем молекулярные виды  $M_i^B$ , имеющие положительные стехиометрические коэффициенты  $\beta_{ri}$ , рассматриваются как продукты реакции  $R_r$ ,

в то время как молекулярные виды с отрицательными стехиометрическими коэффициентами — как исходные реагенты.

3. Реакции  $R_l$ ,  $l=l_1, \dots, l_R$  из общего множества реакций  $\{R_r\}$  считаются независимыми, если не существует таких нетривиальных множителей  $\gamma_l$ ,  $l=l_1, \dots, l_R$ , что

$$\sum_{j=l_1}^{l_R} \gamma_j R_j = 0. \quad (3)$$

Число независимых реакций определяется рангом стехиометрической матрицы  $B = \{\beta_{rj}\}$ .

4. Реакция  $R_{r_i}$  между молекулярными видами  $M_l^B$ ,  $l=l_1, \dots, l_q$ , называется стехиометрически простой, если между последними не может происходить никаких других реакций из множества  $\{R_r\}$ ,  $r=1, \dots, r_1-1, r_1+1, \dots, Q$ .

Из определений (1) и (2) получаем

$$R_r = \sum_{i=1}^N \beta_{ri} M_i^B = \sum_{i=1}^N \beta_{ri} \left( \sum_{j=1}^M \alpha_{ij} M_j^A \right) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \beta_{ri} \alpha_{ij} M_j^A = 0. \quad (4)$$

Очевидно, что для каждого  $j$  и  $r$

$$\sum_{i=1}^N \beta_{ri} \alpha_{ij} = 0, \quad (5)$$

или в матричном виде

$$BA = 0, \quad (6)$$

где  $B = \{\beta_{ri}\}$  — стехиометрическая матрица,  $A = \{\alpha_{ij}\}$  — молекулярная матрица.

Так как элементы молекулярной матрицы  $A$  известны, то совокупность линейно независимых реакций может быть получена в результате решения однородной системы уравнений (6), называемой основной системой уравнения (о.с.у.). Причем каждое решение о.с.у. можно рассматривать как возможную реакцию.

Максимальное число линейно независимых реакций  $U_B$ , определяемых по уравнению (6), равно, в соответствии с правилом Гиббса,  $U_B = N - U_A$ , где  $N$  — число реагентов в химической системе,  $U_A$  — ранг молекулярной матрицы  $A$ .

Для вычисления стехиометрических коэффициентов линейно независимых реакций система уравнений (6) преобразуется следующим образом. Отыскивается в молекулярной матрице  $A$  какой-либо минор  $A'$  ранга  $U_A$  и проводится соответствующая переиндексация столбцов и строк матриц  $B$  и  $A$  так, чтобы индексы столбцов минора  $A'$  пробегали номера от 1 до  $U_A$  включительно. Тогда уравнение (6) можно записать в виде

$$\sum_{i=1}^{U_A} \beta_{ri} \alpha_{ij} = - \sum_{i=U_A+1}^N b_{ri} \alpha_{ij}, \quad j=1, \dots, U_A, \quad (7)$$

где  $\beta_{ri}$  — искомые неизвестные;  $b_{ri}$  — стехиометрические коэффициенты, значение которых задается произвольно.

Поэтому любое решение будет определено с точностью до линейных комбинаций произвольных параметров  $b_{ri}$ . При этом решение системы (7) называется базисным, если произвольные параметры выбираются следующим образом

$$b_{ri} = \delta_{U_A+r,i} \begin{cases} 1 & \text{при } i=U_A+r, \\ 0 & \text{при } i \neq U_A+r. \end{cases} \quad (8)$$

Тогда система уравнений (7) преобразуется к виду

$$\sum_{i=1}^{U_A} \beta_{ri} \alpha_{ij} = \sum_{i=U_A+1}^N \delta_{U_A+r,i} \alpha_{ij}. \quad (9)$$

Пусть теперь решение  $\beta$  системы уравнений (7) имеет  $n \geq 0$  нулевых элементов  $\beta_{r_1} = \dots = \beta_{r_n} = 0$ . Решение  $\beta$  будет, очевидно, определять некоторую стехиометрически простую реакцию, если не существует решения  $\beta'$  с  $n' \geq n$  нулевыми элементами, причем такими, чтобы  $\beta'_{r_1} = \dots = \beta'_{r_n} = \beta_{r_1} = \dots = \beta_{r_n} = 0$  для одних и тех же индексов  $r_1 \dots r_n$ . Нетрудно показать также, что множество всех базисных решений определяет множество стехиометрически простых решений, содержащих в себе подмножество элементарных реакций, протекающих в рассматриваемой реагирующей системе.

Для вычисления всех базисных решений необходимо решить о.с.у. для каждого неособенного минора  $A'$  ранга  $U_A$ . Естественно, что определенное таким путем множество стехиометрически простых реакций может содержать и линейно зависимые реакции. Выбросив из найденной совокупности стехиометрически простых реакций абсурдные с точки зрения химической теории, получим с точностью до сделанных выше допущений множество возможных элементарных реакций.

Теперь установление конкурирующих механизмов процесса на основе множества выявленных элементарных реакций сводится к выбору соответствующих совокупностей стехиометрических чисел. Значения последних не произвольны, а подчинены ряду ограничений. Так, сумма уравнений элементарных химических стадий, умноженных на стехиометрические числа соответствующих стадий, должна дать суммарную брутто-реакцию (итоговое уравнение).

Следовательно, если в результате проведенного стехиометрического анализа оказалось, что имеется  $S$  элементарных стадий, включающих  $I$  промежуточных веществ и  $P$  реактантов и продуктов реакции, то, например, для одномаршрутной реакции существуют  $S$  стехиометрических чисел  $v_r$ , таких, которые удовлетворяют  $I$  соотношениям (10)

$$\sum_r \beta_{ri} v_r = 0, \quad i=1, \dots, I \quad (10)$$

и  $P$  соотношениям (11)

$$\sum_r \beta_{is} v_r = b_s', \quad S=1, \dots, P, \quad (11)$$

где  $b_s'$  есть стехиометрический коэффициент  $S$ -го реактанта или продукта реакции в итоговом уравнении.

Естественно, что любое множество  $v_r$ , удовлетворяющее соотношениям (10) и (11), соответствует определенному механизму реакции\*. Так как обычно стехиометрических чисел  $v_r$  больше, чем независимых линейных уравнений (10) и (11), то существуют значительные совокупности предполагаемых механизмов реакции.

Однако необходимые ограничения могут быть все же получены с привлечением дополнительной информации о реагирующей системе такой, как, например, наличие лимитирующей стадии или консекутивности определенных стадий. Обобщения, получаемые для случая многомаршрутных реакций, очевидны.

\* Очевидно, что две линейно зависимые совокупности стехиометрических чисел  $v_r$ , удовлетворяющих соотношениям (10) и (11), будут отвечать одному и тому же механизму реакции.

Предлагаемая процедура построения систем гипотез возможных механизмов реакции была практически реализована при изучении механизма реакции этинилирования кетонов в среде жидкого аммиака.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступило  
3 VIII 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Aris, R. H. S. Mah, Ind. Eng. Chem. Fund., v. 2, 90 (1963). <sup>2</sup> В. Н. Писаренко, А. Г. Погорелов, Планирование кинетических исследований, «Наука», 1969.  
<sup>3</sup> A. Petho, Chem. Eng. Sci., v. 20, 791 (1965).