

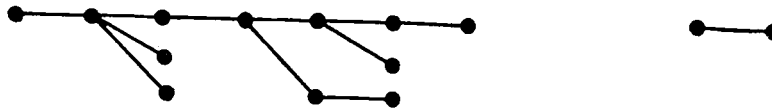
где

$$Z = \frac{a_1 a_2 a_3 a_4}{v_1 v_2 v_3 v_4}, \quad (2,3)$$

а знаменатель N равен выражению (1):

$$1 + \frac{a_1}{v_1} \left[1 + \frac{a_2}{v_2} \left[1 + \frac{a_3}{v_3} \left[1 + \frac{a_4}{v_4} \left[1 + \frac{a_5}{v_5} \right] \right] \right] \right] \quad (2,4)$$

В схеме (2,1) и в выражении (2,4) имеется взаимнооднозначное соответствие элементов: и (2,1) и (2,4) с точки зрения геометрии situs изоморфны дереву фиг. 1:



Фиг. 1 и 2

Звеньям дерева фиг. 1 в схеме (2,1) соответствуют знаки равновесия, а в формуле (2,4) алгебраические знаки плюс. Узлам (вершинам) дерева фиг. 1 в схеме (2,1) соответствуют химические состояния A, B, \dots , а в формуле (2,4) для вершины (начала дерева или корня) единица для правых $\frac{a_t}{v_t} \left[\right]_{(n)}$, а для средних узлов элементы $\frac{a_t}{v_t} \left[\right]_n 1$. В некоторых очевидных случаях скобки могут быть опущены.

При написании схемы (2,1) все ответвления должны быть повернуты вправо, что требуется отсутствием переместительного закона для знака $+$ и скобочного элемента $\frac{a_t}{v_t} \left[\right]_n 1$ в выражении (2,1). Если кроме того условиться все верхние стрелки в знаках равновесия направлять вправо, то в числителе элемента $\frac{a_t}{v_t} \left[\right]_n 1$, соотв. $\frac{a_t}{v_t} \left[\right]_n$, следует ставить кинетический коэффициент (т. е. для мономолекулярной реакции константу скорости) образования a_t именно того состояния T , которое соответствует этому элементу, как узлу дерева.

Итак, чтобы рассчитать схему (2,1), достаточно на место ее элементов просто подставить все соответствующие алгебраические элементы; это и будет знаменатель решения. Чтобы получить результат в общепринятом виде, останется только выписать все члены в строку, сделав замену обозначений скобок. Так, выражение (2,4) превращается в:

$$N = 1 + \frac{a_1}{v_1} \left(1 + \frac{a_2}{v_2} + \frac{a_3}{v_3} + \frac{a_4}{v_4} \left\{ 1 + \frac{a_5}{v_5} \left[1 + \frac{a_6}{v_6} \left(1 + \frac{a_7}{v_7} \left(1 + \frac{a_8}{v_8} \right) + \frac{a_9}{v_9} \left(1 + \frac{a_{10}}{v_{10}} + \frac{a_{11}}{v_{11}} \right) \right] \right\} \right) \right). \quad (2,5)$$

⁽¹⁾ В выражении (2,4) понятный символ $\left[\right]_n$ обозначает открытие скобки n -го порядка, например, $\left[\right]_1$ в обычных обозначениях есть $($. Аналогично $\left[\right]_2 = [$; $\left[\right]_3 = \{$. Знак $\left[\right]_n$ передает закрытие скобки n -го порядка. Для k -кратной скобки от 1-го до k -го порядка пишем в индексе (k) . Другое понятное обозначение в (2,4) — это $1 + \frac{a}{b}$, что равно $1 + a + b$.

Чтобы получить Z в числителе решения, нужно просто выписать подряд все величины $\frac{a_t}{v_t}$ (в случае мономолекулярных реакций — константы равновесий), начиная от выбранного начала дерева (корня), до реакционного состояния, в данном случае E . Их произведение и есть Z [см. (2,3)]. Побочные равновесия в Z не входят. Начало отсчета, т. е. корень дерева, может быть выбрано произвольно, но одинаково для N и Z : при изменении начала отсчета и N и Z меняются так, что результат остается неизменным. Если начало отсчета совпадает с искомым состоянием, то $Z = 1$.

Приемы, рассмотренные в этой главе, могут быть применены, например, к случаю, когда реагирует вещество в определенном адсорбционном состоянии при полном покрытии поверхности катализатора.

3. Бимолекулярные реакции. Бимолекулярную реакцию $A + B \rightleftharpoons C$ мы обозначим через



Схему сложной бимолекулярной реакции тоже можно изобразить графически. Такая схема приводится к дереву мономолекулярных реакций в тех случаях, когда концентрация одного из участвующих в бимолекулярной реакции (3,1) веществ известна {в случае (3,1) пусть это будет $[A]$ } и известна сумма других концентраций, здесь $[B] + [C] = s$. Именно такие случаи и встречаются в катализе. Это приведение может быть произведено путем замены константы скорости α на кинетический коэффициент $\beta = \alpha [A]$. Под кинетическим коэффициентом мы будем понимать для мономолекулярных реакций константу скорости реакций, а для бимолекулярных реакций произведение константы скорости на известную концентрацию другого вещества. Тогда (3,1) эквивалентна мономолекулярной схеме



и расчет этой схемы может быть произведен по правилам, данным выше для мономолекулярных реакций. Так, из (3,2), которое изоморфно простейшему дереву или 1-мерному симплексу (фиг. 2), подстановкой находим:

$$N = 1 + \beta/\nu = 1 + \alpha [A]/\nu; \quad Z = \beta/\nu = \alpha [A]/\nu, \quad (3,3)$$

$$[C] = s \frac{\alpha [A]/\nu}{1 + \alpha [A]/\nu}. \quad (3,4)$$

Это есть не что иное, как адсорбционная изотерма Лангмюра для гетерогенной системы, и это уравнение, как мы видим из вывода, принципиально ничем не отличается от уравнения, часто встречающегося в гомогенном катализе с промежуточным равновесием.

Если адсорбируются два газа A и B , то



где $[D] + [C] + [F] = s$, т. е. суммарной площади твердого тела, а $[A]$ — давление одного и $[B]$ другого газа. Требуется найти $[C]$.

Согласно сказанному выше, эта бимолекулярная схема эквивалентна мономолекулярной схеме



откуда

$$N=1 \times \frac{a_1}{v_1} [A] \quad , \quad Z = \frac{a_1}{v_1} [A] \quad (3,6)$$

$$\times \frac{a_2}{v_2} [B]$$

и

$$[C] = s \frac{\frac{a_1}{v_1} [A]}{1 + \frac{a_1}{v_1} [A] + \frac{a_2}{v_2} [B]} \quad (3,7)$$

Переходя далее к схеме:



видим, что при условии $[B] + [C] = s$, она эквивалентна

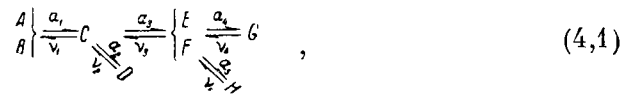


откуда

$$[C] = s \frac{\frac{a}{v} [A]}{1 + \frac{a}{v} [A]} \quad (3,10)$$

В узлах мономолекулярной схемы, которая получается из бимолекулярной, стоят как раз те состояния, сумма концентраций которых равна s .

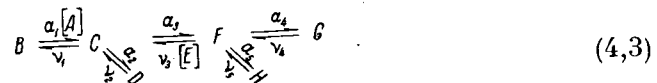
4. Смешанные схемы. Под смешанными схемами, которые встречаются чаще всего, мы будем понимать схемы параллельно-консективных равновесных реакций, состоящих как из моно-, так и из бимолекулярных стадий. Способ расчета их ясен из сказанного выше. Приводим только один пример. Пусть требуется найти $[F]$ в смешанной схеме



причем

$$[B] + [C] + [D] + [F] + [G] + [H] = s \quad (4,2)$$

Схема (4,1) эквивалентна мономолекулярной:



в уравнение (1) системы (5,2), вынести x_r за скобку и решить относительно него получившееся уравнение. Выполнение этого плана начинаем с уравнения (r) системы (5,2), выражая x_{r-1} через x_r . Коэффициент a_{r-1} появляется в знаменателе. Мы замечаем, что, поднимаясь последовательно вверх, мы каждый раз дополнительно вводим в знаменатель предыдущий коэффициент, пока не дойдем до $x_1 = x_r / (a_1 \dots a_{r-1})$. Наоборот, опускаясь от (r) вниз, мы каждый раз вводим по одному следующему коэффициенту в виде множителя. Все x и y при этом положительны и состоят из одного члена, почему при подстановке их значений в уравнение (1) системы (5,2) форма его, как дерева, не меняется и все знаки положительны:

$$s = x_r \left(\frac{1}{a_1 \dots a_{r-1}} + \frac{1}{a_2 \dots a_{r-1}} + \dots + \frac{1}{a_{r-2} a_{r-1}} + \frac{1}{a_{r-1}} + 1 + a_r + a_r a_{r+1} + \dots + a_r \dots a_n \right) \times \left(\frac{b_1}{a_{r-1}} + \frac{b_1 b_2}{a_{r-1}} + \dots + \frac{b_1 \dots b_m}{a_{r-1}} \right). \quad (5,3)$$

Чтобы освободиться от дробей, умножаем обе части уравнения (5,3) на знаменатель первого члена:

$$a_1 \dots a_{r-1} s = x_r (1 + a_1 + a_1 a_2 + \dots + a_1 \dots a_{r-2} + a_1 \dots a_{r-1} + a_1 \dots a_r + a_1 \dots a_{r+1} + \dots + a_1 \dots a_n) \times (a_1 \dots a_{r-2} b_1 + a_1 \dots a_{r-2} b_1 b_2 + \dots + a_1 \dots a_{r-2} b_1 \dots b_m). \quad (5,4)$$

Здесь члены можно еще переставлять. Однако от этого был бы нарушен их естественный порядок: при движении слева направо в правой части уравнения (5,4) в каждом члене появляется новый коэффициент a в виде множителя, так что в каждом члене подстрочные индексы составляют натуральный ряд чисел. Так продолжается до члена $a_1 \dots a_{r-2}$, а дальше происходит ветвление. Продвигаясь по одной ветви, мы продолжаем также последовательно наращивать коэффициенты a , а продвигаясь по другой ветви, мы наращиваем уже коэффициенты этой ветви, b . Это происходит от того, что системы уравнений от (r) до (n)-го в (5,2), с одной стороны, и от ($n+2$) до (m)-го в (5,2), с другой стороны; являются отдельными системами уравнений, связанными с предыдущей системой от (2) до ($r-2$)-го уравнения только связующими уравнениями ($r-1$) и ($n+1$)-м. В этом и лежит причина изоморфизма между деревом реакций и деревом N .

Решая (5,4) относительно x_r и вводя сокращенное скобочное обозначение главы 2, получаем окончательно:

$$x_r = s \frac{a_1 \dots a_{r-1}}{1 + a_1 [1 + a_2 [1 + \dots + a_{r-2} [1 + a_{r-1} [1 + a_r [1 + a_{r+1} [1 + \dots + a_{n-1}]]]]]]]} \times b_1 [1 + b_2 [1 + \dots + b_m]] \quad (5,5)$$

(подстрочные индексы скобок, как сами собой подразумевающиеся, здесь опущены). В числителе идут подряд в виде произведения все a от первого до реакционного состояния X_r [см. схему (5,1)], а в знаменателе имеем дерево, изоморфное дереву схемы (5,1), элементы которого совпадают с рассмотренными в главе 2. Здесь изоморфизм уже закреплен: элементы переставлять нельзя.

В доказательстве мы не ставили никаких ограничений при выборе места ответвления. Поэтому аналогичный результат является общим для любого места ответвления. Если имеется несколько ответвлений, то кроме уравнений ($n+1$) ... ($n+m$) в (5,2) появятся совершенно аналогичные уравнения для новых ветвей, и, повторяя весь ход рассуждения для них, мы придем к совершенно аналогичному выражению для x_r , но с новыми ответвлениями. Отметим, что мы не делали никаких ограничений относительно начала отсчета. Поэтому выбор последнего произволен: каждый раз получаются тождественные выражения, но в разных формах.

Таким образом мы получили те правила, которые изложены во 2-й и следующих главах, что и требовалось доказать.

Для неразветвленного дерева равновесий концентрация g_h определенного состояния, как это следует из предыдущего, может быть выражена в виде

$$g_h = \frac{\prod_0^h a_j}{\sum_0^n \prod_0^j a_j}, \quad (5,6)$$

если принять $a_0 = 1$; здесь n — число всех состояний (не считая нулевого), j — текущий номер состояния, k — номер интересующего состояния. Особенно простой случай мы имеем, если все a_j одинаковы: $a_j = a$. Тогда (5,6) превращается в

$$g_k = \frac{a^k}{\sum_0^n a_j^j} = \frac{a^k}{1 + a + a^2 + \dots + a^n} = \frac{a^k (1 - a)}{1 - a^{n+1}}. \quad (5,7)$$

Существенно, что схема (5,4) должна действительно быть деревом, а не сетью, т. е. в ней не должно быть замкнутых (циклических) путей. В противном случае эти непосредственные перемычки дают лишние уравнения в (5,2) по сравнению с числом неизвестных, т. е. налагают только некоторые дополнительные связи между константами. Это вполне соответствует химическим отношениям, так как между двумя состояниями достаточно одного, хотя бы и далекого, перехода, сплошь состоящего из равновесий, чтобы между этими состояниями тоже установилось равновесие.

Примененным в настоящей работе принципом изоморфного замещения, оказывается, пользовались уже первые основатели научной химии, хотя об этом нигде и не сказано: замещение химических символов атомов элементов в стехиометрическом уравнении величинами атомных весов (в то время — паев) при решении вопроса о весовых отношениях. В новейшее время закон сохранения массы, как известно, претерпел изменения, с чем практически приходится особенно считаться для реакций атомных ядер, но зато здесь тот же принцип был распространен на заряды ядер атомов.

6. **З а к л ю ч е н и е.** Разработан метод, очень простой и наглядный в своем применении для расчета параллельно-консекутивных промежуточных равновесий при гомогенном и гетерогенном катализе, основанный на топологическом понятии об изоморфизме между деревом реакций и деревом решения.

Примеры его практического применения будут даны в другой работе.

Лаборатория органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Московского государственного университета

Поступило
2 VII 1939