

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И ПРОБЛЕМА КАТАЛИЗАТОРА НАИБОЛЬШЕЙ АКТИВНОСТИ*

М. И. Темкин

Эта статья посвящена процессам гетерогенного катализа и некоторым близким к ним реакциям газов с твердыми телами. Из двух больших групп, на которые могут быть разбиты главные каталитические механизмы: 1) окислительно-восстановительные реакции и 2) кислотно-основные реакции, — будут рассматриваться лишь примеры реакций, принадлежащих к первой группе.

Для гетерогенного катализа, как и для катализа вообще, мыслимы следующие типы действия катализаторов:

1. В ходе реакции катализатор образует с исходными веществами промежуточные соединения в широком смысле слова. При гетерогенном катализе промежуточными соединениями являются химически адсорбированные частицы «поверхностные соединения». Такой путь протекания реакции обозначают как «стадийный катализ».

Представим энергетические соотношения при элементарных актах реакции в виде многомерной поверхности, дающей потенциальную энергию реагирующей системы, как функцию координат атомов. При стадийном катализе на этой поверхности, кроме минимумов, отвечающих начальному и конечному состоянию, будет существовать один или несколько минимумов, отвечающих промежуточным соединениям. Сечение такой поверхности, отвечающее наивыгоднейшему пути реакции, схематически представлено на рис. 1,а.

2. Катализатор участвует своим химическим сродством в образовании переходного состояния (активированного комплекса), но не образует промежуточных соединений в указанном выше смысле. Такой тип катализа соответствует терминам «действие контактом», «деформационный катализ» и т. п.

В этом случае поверхность потенциальной энергии не содержит других минимумов, кроме тех, которые соответствуют начальному и конечному состоянию. Соответствующее сечение поверхности представлено на рис. 1,б.

В последние годы ряд авторов, из них в наиболее общей форме Н. Н. Семенов и В. В. Воеводский [1—6], выдвигают гипотезы о цепных механизмах гетерогенного катализа. Такие механизмы близки к представлению о стадийном катализе, поскольку они включают образование реакционно-способных промежуточных соединений, но в то же время имеют и специфические черты, обычные для цепных схем. Имеющиеся по этому вопросу опытные данные [4] еще недостаточны для определенных выводов.

Представляет большой интерес задача нахождения новых экспериментальных путей для определения длины цепей при гетерогенном катализе. Одним из таких путей могло бы служить изучение совместного действия ионизирующих излучений и катализатора, если бы излучение приводило к зарождению цепей, развивающихся далее на поверхности катализатора.

* Этой статьей Редакция возобновляет печатание серии обобщающих статей посвященных актуальным вопросам современной физической химии. Редакция просит читателей присылать свои соображения и пожелания по содержанию этих статей и указывать те проблемы физической химии, которые по их мнению заслуживают освещения в статьях такого рода.

Суждение об относительной распространенности указанных типов каталитического действия может быть сделано на основе обобщения данных по механизму отдельных каталитических реакций. Как будет показано ниже, простая схема механизма реакции, относящаяся к типу стадийного катализа, позволяет получить кинетические уравнения ряда реакций, как частные случаи общего рассмотрения.

Указанная схема дает также возможность обсудить проблему, в общей форме выдвинутую А. А. Баландиным [7], о том, какой катализатор для

данной реакции будет показывать наибольшую удельную активность (т. е. активность единицы поверхности) и можно ли произвести выбор наиболее активного катализатора на основе данных по энергиям связи атомов с поверхностью катализатора или других данных термодинамического характера. Эту проблему можно считать одной из центральных для теории подбора катализаторов.

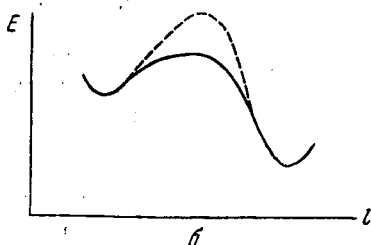
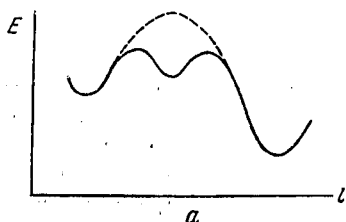
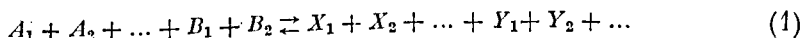


Рис. 1. E — потенциальная энергия, l — реакционная координата; пунктир — энергетический профиль в отсутствие катализатора; сплошная кривая — то же, в присутствии катализатора

ОБОБЩЕННАЯ СХЕМА МЕХАНИЗМА ПОВЕРХНОСТНЫХ РЕАКЦИЙ

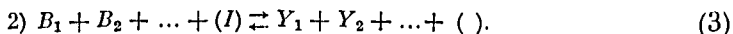
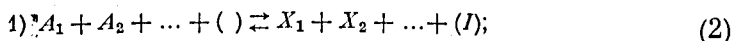
Мы будем обсуждать газовые реакции, хотя результаты допускают использование их и для реакций в растворах. Рассмотрение относится к кинетической области, т. е. предполагается, что диффузионное торможение реакции отсутствует.

Пусть на поверхности гетерогенного катализатора протекает обратимая реакция



Здесь $A_1, A_2, \dots, B_1, B_2, \dots$ — газообразные исходные вещества, а $X_1, X_2, \dots, Y_1, Y_2, \dots$ — газообразные продукты реакции.

Примем, что эта реакция включает в качестве промежуточного вещества частицу I , находящуюся на поверхности в химически адсорбированном состоянии. Это состояние мы обозначим (I) , заключая символ частицы в скобки. Пустые скобки $()$ будут обозначать свободное место на поверхности. (I) образуется из части исходных молекул $A_1, A_2, \dots$, а затем реагирует с другими исходными молекулами $B_1, B_2, \dots$. Таким образом реакция протекает в две стадии:



Часть продуктов реакции — $X_1, X_2, \dots$ образуется в первой, а часть — Y_1, Y_2 — во второй стадии.

Приведенная схема является, в сущности, простейшей из мыслимых схем с участием промежуточных веществ — она включает только одну промежуточную частицу. Поэтому мы будем называть ее простой двухстадийной схемой. Очевидно, что число стадий и промежуточных частиц может быть больше. Несмотря на это, схема, выражаемая уравнениями (2) и (3), позволяет описать (иногда с некоторыми упрощениями) механизм целого ряда реакций, в том числе реакций, имеющих большое значение в химической технологии, как это будет показано на примерах.

Реакция водяного газа. Механизм этой реакции (называемой также конверсией окиси углерода) на катализаторе Fe_3O_4 , установленный на основе кинетического исследования [8], полностью отвечает простой двухстадийной схеме. Суммарная реакция



складывается из стадий:

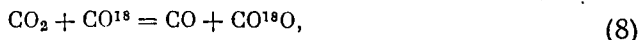


Соответствие между уравнениями (1) — (3) и (4) — (6) устанавливается следующей таблицей:

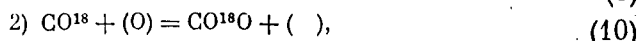
$$\frac{A_1}{\text{H}_2\text{O}} \frac{B_1}{\text{CO}} \frac{X_1}{\text{H}_2} \frac{Y_1}{\text{CO}_2} \frac{(I)}{(O)}. \quad (7)$$

Поскольку реакция протекает, по-видимому, на частично восстановленной поверхности Fe_3O_4 , в данном случае было бы естественнее обозначить стадию $\text{CO} + (\text{O})$, как первую. Чтобы достичь согласия с обобщенной схемой, нумерация стадий изменена.

Изотопный обмен. Обмен тяжелым кислородом между CO_2 и CO был изучен на поверхности Fe_3O_4 [9], а также на поверхности угля [10]. Реакция



протекает по схеме:



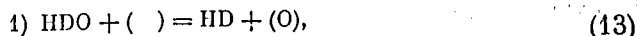
являющейся частным случаем простой двухстадийной схемы, в соответствии с таблицей:

$$\frac{A_1}{\text{CO}_2} \frac{B_1}{\text{CO}^{18}} \frac{X_1}{\text{CO}} \frac{Y_1}{\text{CO}^{18}\text{O}} \frac{(I)}{(O)}. \quad (11)$$

Такого же рода механизмы мыслимы и в других случаях изотопного обмена. Так, например, обмен



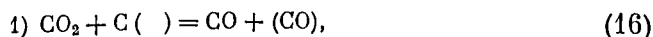
на Ni и подобных поверхностях может протекать по схеме:



Реакции углекислого газа и водяного пара с углем. Хотя реакция



не является гетерогенно-каталитической, ее механизм может быть представлен схемой, по существу не отличающейся от рассмотренных. Кислород, химически адсорбированный на поверхности угля, удаляется с нее в виде CO [11], поэтому можно отождествить, в случае поверхности угля, (O) и (CO) . Учитывая это, стадии реакции (15) могут быть представлены следующим образом [12, 10]:



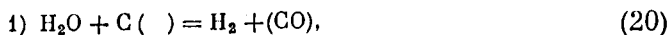
в согласии с простой двухстадийной схемой, как показывает таблица:

$$\frac{A_1}{\text{CO}_2} \frac{B_1}{\text{CO}} \frac{X_1}{\text{CO}} \frac{Y_1}{\text{CO}(\text{CO})} \frac{(I)}{(O)}. \quad (18)$$

Сходство кинетики реакции



с кинетикой реакции (15) [13] дает основание предполагать, что реакция (19) имеет следующий механизм:

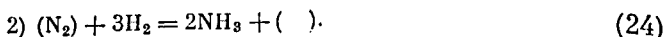


Нетрудно видеть, что реакции (4), (8), (12), (15) и (19) образуют группу взаимно связанных процессов, имеющих общие стадии. Действительно, стадии (10) и (9) совпадают со стадией (6) в прямом и обратном направлении, а также со стадией (16); таково же взаимоотношение стадий (13) и (14) со стадией (5), а также (20). Далее, совпадают стадии (17) и (21). Поэтому кинетические характеристики рассмотренных реакций при протекании их на одной и той же поверхности связаны определенными соотношениями. Зная скорость реакции (4) на Fe_3O_4 , можно предсказать скорость реакции (8) на этом катализаторе, а исходя из данных по скорости реакции (15), можно предсказать скорость реакции (8) на поверхности угля. Ожидаемые соотношения наблюдаются на опыте [9, 10], что подтверждает излагаемые представления о механизме реакций.

Синтез аммиака. Кинетика синтеза аммиака



изучена как на железе [14], так и на ряде других металлов [15]. Механизм реакции, отвечающий кинетическим данным, во всех случаях один и тот же. Его можно представить в упрощенной форме, если пренебречь диссоциацией молекулы N_2 на атомы N при хемосорбции и принять, что N_2 в адсорбированном состоянии занимает одно место на поверхности:



Мы приходим к простой двустадийной схеме:

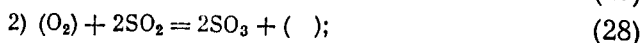
$$\frac{A_1}{\text{N}_2} \frac{B_1}{\text{H}_2} \frac{B_2}{\text{H}_2} \frac{B_3}{\text{H}_2} \frac{X_1}{-} \frac{Y_1}{\text{NH}_3} \frac{Y_2}{\text{NH}_3} \frac{(I)}{(\text{N}_2)}. \quad (25)$$

Фактически уравнение (24) выражает суммарный результат нескольких процессов, но так как соответствующие промежуточные вещества, которыми могут быть (NH) , (NH_2) и (H) , не занимают заметной части поверхности, а, кроме того, стадия (24) протекает быстро по сравнению с (23), нет надобности учитывать более детально процессы, суммированные уравнением (24).

Контактное окисление сернистого газа. Для объяснения кинетики реакции



на V_2O_5 , установленной эмпирически [16], было выдвинуто [17] предположение о механизме реакции, которое можно представить следующим образом:



$$\frac{A_1}{\text{O}_2} \frac{B_1}{\text{SO}_2} \frac{B_2}{\text{SO}_2} \frac{X_1}{-} \frac{Y_1}{\text{SO}_3} \frac{Y_2}{\text{SO}_3} \frac{(I)}{(\text{O}_2)}. \quad (29)$$

Здесь сделаны такие же упрощения, как и в схеме механизма предыдущей реакции.

Механизм, выражаемый уравнениями (27) и (28), получил подтверждение при исследовании реакции (26) на Fe_2O_3 [18].

Приведенные до сих пор примеры являлись конкретными реакциями. Теперь возьмем пример другого рода.

Реакции двойного разложения. Поляни [19] в качестве модели гетерогенного каталитического процесса рассмотрел воображаемую реакцию:



Согласно Поляни, для осуществления этой реакции служат четыре поверхностных атома катализатора. Реакция происходит так, как показано на рис. 2, наличие у поверхностных атомов катализатора, K , свободных валентностей создает возможность реакционного пути, требующего малой энергии активации.

Схема Поляни может быть включена в простую двустадийную схему, если считать четыре атома K отвечающими одному месту поверхности

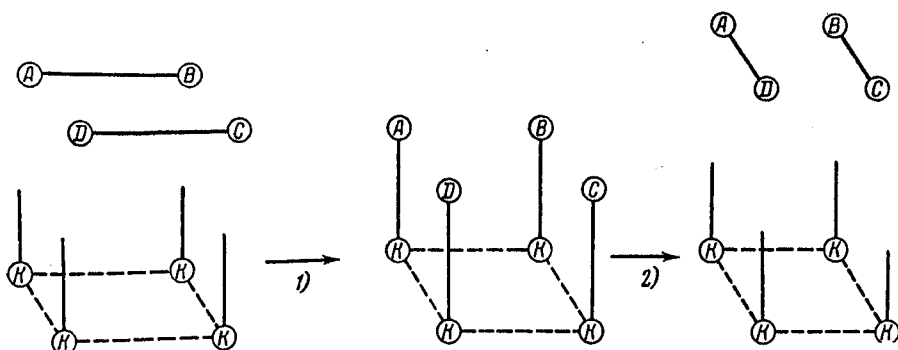
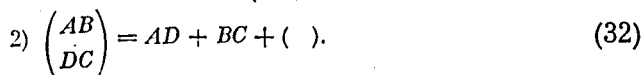
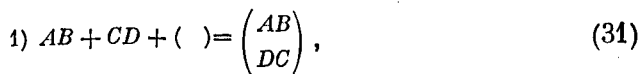


Рис. 2

Это было бы строго верно, если бы атомы K были расположены изолированными группами по четыре атома в каждой; поскольку в действительности они образуют плоскую решетку, указанное упрощающее предположение вносит определенную ошибку, так как не учитывает «перекрывание» групп по четыре атома, служащих возможным местом образования промежуточного соединения. Однако без этого упрощения задача вывода кинетического уравнения была бы слишком сложной.

Аналогичное упрощение было сделано и выше, когда было принято, что молекула N_2 или O_2 занимает на поверхности одно место, а не два. Однако в этих примерах, как можно показать, трактовка, предполагающая, что адсорбция N_2 (соответственно, O_2) сопровождается диссоциацией на атомы, приводит к кинетическому уравнению, совпадающему с вытекающим из приведенной здесь упрощенной схемы [17, 15] (для области средних покрытий поверхности и при линейной зависимости энергии адсорбции от покрытия).

Таким образом мы представим стадии процесса (30) следующим образом:



Реакции, описываемые уравнением (30), рассматривал в ряде работ А. А. Баландин. В последних работах он, так же как и Поляни, принимает, что эти реакции требуют четырех атомов катализатора [20], хотя

обозначает их как «дублетные» в соответствии с ранней формулировкой теории, в которой учитывались только два атома катализатора. Основное отличие концепций А. А. Баландина и Поляни состоит в том, что первый допускает возможность рассмотрения «мультиплетного комплекса» $\begin{pmatrix} AB \\ DC \end{pmatrix}$ как переходного состояния, а не только как промежуточного соединения, т. е. не предпринимает выбора между деформационным и стадийным типом катализа.

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В ИДЕАЛЬНЫХ АДсорбированных СЛОЯХ

Будем называть идеальным [21] адсорбированный слой, удовлетворяющий следующим условиям («простая адсорбция» по Лэнгмюру [22]): 1) все места поверхности одинаковы; иными словами, поверхность однородна; 2) взаимодействие адсорбированных частиц друг с другом не имеет места.

Понятие взаимодействия адсорбированных частиц включает любой эффект, в результате которого прочность связи данной частицы с поверхностью изменяется в зависимости от наличия на поверхности других адсорбированных частиц.

Термин «идеальный» использован здесь по аналогии с его применением в теории растворов и противопоставляется понятию «реальный адсорбированный слой», которое применяется, если по крайней мере одно из приведенных условий не выполнено.

При адсорбции одного вещества адсорбционное равновесие в случае идеального адсорбированного слоя описывается известной гиперболической изотермой Лэнгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{p}{p + b}, \quad (33)$$

где Γ — адсорбированное количество, p — равновесное давление газа, b и Γ_{∞} — постоянные.

Картина идеального адсорбированного слоя является в большинстве случаев слишком упрощенной, однако она служит удобным исходным пунктом для рассмотрения.

Обозначим скорость первой стадии, уравнение (2), в прямом направлении через ω_1 , а в обратном направлении — через ω_{-1} , соответствующие обозначения для второй стадии, уравнение (3), будут ω_2 и ω_{-2} .

Введем для краткости обозначения $p_A = p_{A_1} p_{A_2} \dots$, $p_B = p_{B_1} p_{B_2} \dots$, где p_{A_1} — парциальное давление вещества A_1 в газовой фазе и т. д. Мы будем предполагать, что все вещества, кроме промежуточного вещества I , адсорбируются слабо и поэтому не покрывают заметной части поверхности. Степень покрытия поверхности веществом I [т. е. отношение числа мест, занятых (I), к общему числу мест на поверхности] обозначим через η . Тогда мы получаем следующие уравнения для скорости отдельных стадий:

$$\omega_1 = \kappa_1 p_A (1 - \eta); \quad (34)$$

$$\omega_{-1} = \kappa_{-1} p_X \eta; \quad (35)$$

$$\omega_2 = \kappa_2 p_B \eta; \quad (36)$$

$$\omega_{-2} = \kappa_{-2} p_Y (1 - \eta). \quad (37)$$

Здесь κ_1 , κ_{-1} и т. д. — константы скорости.

Уравнения (34) — (37) применимы, если активированные комплексы первой и второй стадий образуются непосредственно из газовых молекул (в случае реакций, скорость которых ω_1 и ω_{-2}), и, соответственно, из газовых

молекул и частиц (I) (в случае реакций, скорость которых ω_{-1} и ω_2). Они верны также, если часть молекул (или все молекулы), прежде чем вступить в реакцию, должна быть предварительно адсорбирована, при условии, что соответствующие адсорбционные равновесия устанавливаются быстро, по сравнению с протеканием процессов (2) и (3). Действительно, в этом случае химический потенциал участников реакции в газообразном и адсорбированном состоянии одинаков, и при вычислении концентрации активированных комплексов на поверхности, определяющей скорость реакции, необходимость предварительной адсорбции не имеет значения. Если в ходе реакции, требующей предварительной адсорбции каких-либо веществ, адсорбционное равновесие по отношению к этим веществам нарушено, то такого рода реакция требует для трактовки ее кинетики более сложной схемы, чем рассматриваемая.

Чтобы процесс (1) протекал стационарно, т. е. при постоянной η , должно быть выполнено условие:

$$\omega_1 + \omega_{-2} = \omega_{-1} + \omega_2. \quad (38)$$

Это условие тривиально для случая длительно протекающей реакции в проточной или проточно-циркуляционной [23] системе, когда концентрации веществ в газовой фазе постоянны (в случае проточной системы — для данного сечения катализатора).

Если реакция проводится в статической системе, уравнение (38) выполняется с хорошим приближением и отвечает извесному методу стационарных концентраций Боденштейна. Оно применялось в ряде работ для описания результатов опытов в статических условиях [24, 25, 12].

Уравнения (34) — (38) дают

$$\frac{\eta}{1 - \eta} = \frac{x_1 p_A + x_{-2} p_Y}{x_{-1} p_X + x_2 p_B}, \quad (39)$$

откуда

$$\eta = \frac{x_1 p_A + x_{-2} p_Y}{x_1 p_A + x_{-1} p_X + x_2 p_B + x_{-2} p_Y}, \quad (40)$$

$$1 - \eta = \frac{x_{-1} p_X + x_2 p_B}{x_1 p_A + x_{-1} p_X + x_2 p_B + x_{-2} p_Y}. \quad (41)$$

Наблюдаемая скорость реакции (1), которую мы обозначим ω , очевидно, выражается через скорости стадий (2) и (3) следующим образом (при стационарном течении процесса):

$$\omega = \omega_1 - \omega_{-1} = \omega_2 - \omega_{-2}. \quad (42)$$

Отсюда получаем, что

$$\omega = \frac{x_1 p_A x_2 p_B - x_{-1} p_X x_{-2} p_Y}{x_1 p_A + x_{-1} p_X + x_2 p_B + x_{-2} p_Y}. \quad (43)$$

Введем обозначения

$$\omega_+ = \frac{x_1 p_A x_2 p_B}{x_1 p_A + x_{-1} p_X + x_2 p_B + x_{-2} p_Y}, \quad (44)$$

$$\omega_- = \frac{x_{-1} p_X x_{-2} p_Y}{x_1 p_A + x_{-1} p_X + x_2 p_B + x_{-2} p_Y}, \quad (45)$$

тогда

$$\omega = \omega_+ - \omega_-. \quad (46)$$

Естественно считать величину ω_+ скоростью реакции (1) в прямом направлении, а ω_- — скоростью реакции (1) в обратном направлении.

При равновесии в отношении реакции (1) $\omega = 0$, так что $\omega_+ = \omega_-$. Таким образом, в согласии с термодинамическим законом действующих

масс, при равновесии

$$\frac{p_X p_Y}{p_A p_B} = K, \quad (47)$$

причем константа равновесия K следующим образом выражается через константы скорости:

$$K = \frac{\kappa_1 \kappa_2}{\kappa_{-1} \kappa_{-2}}. \quad (48)$$

Приведенная трактовка близка к предложенному Д. А. Франк-Каменецким и А. Ф. Семечковой [12] выводу кинетического уравнения для реакции (15).

Подставляя, в соответствии с таблицей (18), в уравнения (44) и (45) значения $p_A = p_{\text{CO}}$, $p_B = 1$ (поскольку в схеме данной реакции B_1 отсутствует), $p_X = p_{\text{CO}}$, $p_Y = p_{\text{CO}}$, мы получаем

$$\omega_+ = \frac{\kappa_1 p_{\text{CO}_2}}{1 + \frac{\kappa_{-1}}{\kappa_2} p_{\text{CO}} + \frac{\kappa_1 + \kappa_{-2}}{\kappa_2} p_{\text{CO}_2}} \quad (49)$$

и соответствующее уравнение для ω_- , что совпадает с результатом Д. А. Франк-Каменецкого и А. Ф. Семечковой.

Если в системе, содержащей реагирующие вещества и катализатор, имеет место равновесие по отношению к суммарной реакции (1), то должны быть осуществлены и равновесия, отвечающие отдельным стадиям (2) и (3). Так как скорость достижения последних равновесий, вообще говоря, неодинакова, то по мере приближения системы к равновесному состоянию одно из равновесий (2) или (3) будет уже практически достигнуто, в то время как скорость реакций другой стадии в прямом и обратном направлении будет еще существенно различна; при этом мы не будем иметь равновесия и в отношении суммарной реакции (1).

Таким образом для систем, близких к равновесию, мы можем считать одну из стадий равновесной, а другую — лимитирующей скорость. Это позволяет упростить форму уравнения кинетики реакции.

Равновесия, подобные выражаемым уравнениями (2) или (3), было предложено [26] называть адсорбционно-химическими равновесиями. Они доступны прямому экспериментальному изучению. Исследовано равновесие (24) на поверхности железного катализатора синтеза аммиака [26] и равновесие (5) на такой же поверхности [27] и на поверхности Fe_3O_4 и других окислов [28].

Условие равновесия для стадии 1) [уравнение (2)], т. е. равенство $\omega_1 = \omega_{-1}$, дает согласно уравнениям (34) и (35)

$$\frac{p_X \eta}{p_A (1 - \eta)} = K_1, \quad (50)$$

где K_1 — константа равновесия стадии 1), причем

$$K_1 = \frac{\kappa_1}{\kappa_{-1}}. \quad (51)$$

Аналогично для стадии 2) [уравнение (3)] получаем

$$\frac{p_Y (1 - \eta)}{p_B \eta} = K_2 \quad (52)$$

и

$$K_2 = \frac{\kappa_2}{\kappa_{-2}}. \quad (53)$$

Уравнения (48), (51) и (53) дают соотношение между константой равновесия суммарного процесса (1) и константами равновесия стадий (2) и (3)

$$K = K_1 K_2, \quad (54)$$

которое, разумеется, можно получить и термодинамическим путем.

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ В РЕАЛЬНЫХ АДсорбированных СЛОЯХ

При экспериментальном изучении адсорбционных равновесий и адсорбционно-химических равновесий в широком интервале изменения химического потенциала адсорбированных частиц выясняется, что гиперболическая изотерма адсорбции (33) и уравнения типа (50) или (52) для адсорбционно-химических равновесий, отвечающие картине идеального адсорбированного слоя, не передают действительных соотношений. В соответствии с этим кинетика реакций на твердых поверхностях часто не описывается уравнением (43), хотя их механизм укладывается в стадийную схему, представленную уравнениями (2) и (3).

Опытные результаты, относящиеся к равновесиям и кинетике реакций, в ряде случаев могут быть описаны, если для области средних покрытий поверхности заменить изотерму адсорбции (33) логарифмической изотермой

$$\Gamma = C_1 + C_2 \ln p \quad (55)$$

(C_1 и C_2 — постоянные) и соответствующим образом изменить формулировку кинетических закономерностей.

Истолкование такого рода зависимостей требует отказа, по крайней мере, от одного из предположений, лежащих в основе картины идеального адсорбированного слоя. Поэтому существующие объяснения свойств реальных адсорбированных слоев опираются на предположение о существовании сил взаимодействия адсорбированных частиц или на предположение о неоднородности поверхности.

Первое предположение может быть конкретизировано как представление о существовании эффекта взаимного влияния адсорбированных частиц, подобного взаимному влиянию заместителей в ароматических соединениях [29]. Элементарный расчет этого эффекта, использующий модель поверхностного электронного газа [30], приводит к линейной зависимости энергии связи адсорбированных частиц с поверхностью от степени заполнения (в области средних заполнений), что отвечает логарифмической изотерме (55). Другой подход к истолкованию физической природы взаимодействия адсорбированных атомов, также приводящий к указанной линейной зависимости, был предложен Бударом [31].

Более разработана трактовка, использующая представление о неоднородности поверхности [32, 17, 33—35]. Было найдено общее решение математической задачи определения характера неоднородности поверхности по форме изотермы адсорбции (в предположении отсутствия сил взаимодействия адсорбированных частиц) [33]. Позднее тот же результат был получен независимо Сипсом [36]. Аналогичный подход позволяет определить характер неоднородности поверхности по кинетике реакции [34]. Логарифмической изотерме отвечает поверхность, равномерно неоднородная по энергиям связи частиц с поверхностью [17, 33]. Кинетические соотношения при таком характере неоднородности также близки к вытекающим из представления о взаимном влиянии адсорбированных частиц [17]. Поэтому, если даже в действительности отклонения от свойства идеального адсорбированного слоя обусловлены взаимным влиянием адсорбированных частиц, можно пользоваться картиной неоднородной поверхности без взаимодействия адсорбированных частиц, как приближенным эквивалентом однородной поверхности, на которой проявляются силы взаимного влияния. Этот путь будет использован здесь для вывода уравнений кинетики реакций в реальных адсорбированных слоях.

В случае неоднородной поверхности каждому месту на ней отвечают определенные значения констант скорости реакций (2) и (3), которые наблюдались бы на воображаемой однородной поверхности, все места которой обладают свойствами, идентичными с рассматриваемым местом. Мы обозначим соответствующие величины для данного места неоднородной поверхности по-прежнему через κ_1 , κ_{-1} и т. д.

Пронумеруем мысленно все места поверхности в порядке убывания энергии связи промежуточной частицы I с поверхностью; отношение номера места к общему числу мест на поверхности единичной площади обозначим через s . Величины κ_1 , κ_{-1} и т. д., таким образом, являются функциями s . Скорость реакции на неоднородной поверхности мы получим путем сложения вкладов отдельных участков поверхности в общую величину скорости, т. е. путем интегрирования по параметру s ; при этом пределы изменения s , очевидно, будут 0 и 1.

Для группы мест, отвечающих значениям s , лежащим в узких пределах от s до $s + ds$, можно считать κ_1 , κ_{-1} и т. д. одинаковыми, так что эта группа мест эквивалентна однородной поверхности. Ее вклад в общую скорость стационарной реакции, $d\omega$, определяется, в соответствии с уравнением (43), следующим равенством:

$$d\omega = \frac{\kappa_1 P_A \kappa_2 P_B - \kappa_{-1} P_X \kappa_{-2} P_Y}{\kappa_1 P_A + \kappa_{-1} P_X + \kappa_2 P_B + \kappa_{-2} P_Y} ds. \quad (56)$$

Как и прежде, условно рассматривая общую скорость реакции как разность скоростей реакции в прямом и обратном направлении, определяемых уравнениями (44) и (45), имеем

$$d\omega_+ = \frac{\kappa_1 P_A \kappa_2 P_B}{\kappa_1 P_A + \kappa_{-1} P_X + \kappa_2 P_B + \kappa_{-2} P_Y} ds; \quad (57)$$

$$d\omega_- = \frac{\kappa_{-1} P_X \kappa_{-2} P_Y}{\kappa_1 P_A + \kappa_{-1} P_X + \kappa_2 P_B + \kappa_{-2} P_Y} ds. \quad (58)$$

Тогда скорость реакции в прямом направлении

$$\omega_+ = \int_0^1 \frac{\kappa_1 P_A \kappa_2 P_B}{\kappa_1 P_A + \kappa_{-1} P_X + \kappa_2 P_B + \kappa_{-2} P_Y} ds, \quad (59)$$

скорость реакции в обратном направлении

$$\omega_- = \int_0^1 \frac{\kappa_{-1} P_X \kappa_{-2} P_Y}{\kappa_1 P_A + \kappa_{-1} P_X + \kappa_2 P_B + \kappa_{-2} P_Y} ds, \quad (60)$$

и наблюдаемая скорость реакции ω определяется по уравнению (46).

Чтобы из уравнений (59) и (60) получить кинетику реакции, нужно знать вид зависимости величин κ_1 , κ_{-1} и т. д. от s . Обозначим через ε теплоту адсорбции частицы I на местах поверхности данного сорта. Предположение о равномерной неоднородности поверхности по величинам ε означает, что

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - Cs, \quad (61)$$

где ε^0 — наибольшее значение ε , отвечающее $s = 0$, и C — постоянная. Как уже отмечено выше, это предположение отвечает логарифмической изотерме адсорбции вещества в области средних степеней покрытия поверхности. Строго говоря, логарифмической изотерме соответствует линейная зависимость от s стандартного химического потенциала адсорбированных частиц [33]. Мы будем здесь пользоваться более наглядной

формулировкой, оперирующей энергией связи ϵ частиц I с поверхностью, что предполагает независимость от s стандартной энтропии адсорбированных частиц.

Обозначим через Q_1 тепловой эффект (убыль энтальпии) первой стадии на данном сорте мест поверхности, через Q_2 — то же для второй стадии. Нетрудно видеть, что из уравнения (61) следуют зависимости:

$$Q_1 = Q_1^0 - Cs, \quad (62)$$

$$Q_2 = Q_2^0 + Cs, \quad (63)$$

где Q_1^0 и Q_2^0 — значения величин при $s = 0$.

Принимая стандартную энтропию адсорбированных частиц не зависящей от s , получаем для констант равновесия уравнения:

$$K_1 = K_1^0 e^{-fs}, \quad (64)$$

$$K_2 = K_2^0 e^{fs}, \quad (65)$$

где K_1^0 и K_2^0 — значения K_1 и K_2 при $s = 0$, и

$$f = \frac{C}{RT}. \quad (66)$$

Уравнения (64) и (65) можно бы получить и непосредственно из линейной зависимости стандартного химического потенциала частиц (I) от s .

В ряду аналогичных реакций константы равновесия и константы скорости часто связаны соотношениями, прототипом которых служит известное уравнение Бренстеда для соотношения между константой каталитического действия кислоты и ее константой диссоциации. Мы примем, что такого рода соотношение выполняется в нашем случае при переходе от одного места поверхности к другому. Это значит, что для первой стадии реакции

$$x_1 = g_1 K_1^{\alpha_1}, \quad (67)$$

$$x_{-1} = g_1 K_1^{-\beta_1}, \quad (68)$$

где g_1 , α_1 и β_1 — постоянные.

Аналогично для второй стадии

$$x_2 = g_2 K_2^{\beta_2}, \quad (69)$$

$$x_{-2} = g_2 K_2^{-\alpha_2}, \quad (70)$$

где g_2 , α_2 и β_2 — другие постоянные.

Теория предэкспоненциального фактора уравнения Аррениуса для реакций на твердых поверхностях [37] показывает, что при переходе от одного места неоднородной поверхности к другому эта величина в первом приближении может быть принята неизменной. Поэтому уравнения (69) и (70) эквивалентны следующим соотношениям для энергии активации E первой и второй стадий:

$$E_1 = (\text{const})_1 - \alpha_1 Q_1, \quad (71)$$

$$E_{-1} = (\text{const})_1 + \beta_1 Q_1, \quad (72)$$

$$E_2 = (\text{const})_2 - \beta_2 Q_2, \quad (73)$$

$$E_{-2} = (\text{const})_2 + \alpha_2 Q_2. \quad (74)$$

Таким образом величины E и Q для разных мест данной поверхности связаны линейными зависимостями. Естественно считать, что чем больше ϵ — энергия связи частицы I с поверхностью, тем меньше энергия ак-

тивации реакций, при которых эта связь образуется, и тем больше энергия активации реакций, при которых эта связь рвется. Поэтому α_1 , α_2 , β_1 и β_2 в предыдущих уравнениях должны быть положительными величинами. К такому же выводу приводит интерпретация соотношений типа уравнений (71) — (74) при помощи потенциальных кривых [38].

Если в системе, содержащей катализатор с неоднородной поверхностью, устанавливается термодинамическое равновесие, то равенство скоростей прямых и соответствующих их обратных процессов должно осуществляться для каждого сорта мест на поверхности независимо от наличия других мест (принцип детального равновесия). Таким образом для всех мест должны выполняться уравнения (51) и (53). Поэтому из уравнений (67) и (68) следует, что

$$\alpha_1 + \beta_1 = 1, \quad (75)$$

а из уравнений (69) и (70)

$$\alpha_2 + \beta_2 = 1. \quad (76)$$

Согласно уравнениям (75) и (76), постоянные α_1 и α_2 , а также β_1 и β_2 заключены между нулем и единицей.

Величины α и β и соотношение $\alpha + \beta = 1$ были введены А. Н. Фрумкиным [39] при рассмотрении влияния потенциала электрода на энергию активации процесса разряда иона H_3O^+ и обратного ему процесса ионизации адсорбированного H. Имеющие здесь место зависимости аналогичны рассмотренным выше.

Из уравнений (64), (65) и (67) — (70) следует, что константы скорости процессов (2) и (3) на неоднородной поверхности, подчиняющейся уравнению (61), должны следующим образом зависеть от значения параметра s :

$$x_1 = x_1^0 e^{-\alpha_1 f s}, \quad (77)$$

$$x_{-1} = x_{-1}^0 e^{\beta_1 f s}, \quad (78)$$

$$x_2 = x_2^0 e^{\beta_2 f s}, \quad (79)$$

$$x_{-2} = x_{-2}^0 e^{-\alpha_2 f s}. \quad (80)$$

Здесь x_i^0 — значение x_i при $s = 0$ и т. д.

Уравнения (77) — (80), совместно с уравнениями (59) и (60), определяют кинетику реакции. Для облегчения интегрирования примем, что

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha, \quad \beta_1 = \beta_2 = \beta. \quad (81)$$

Разумеется,

$$\alpha + \beta = 1. \quad (82)$$

Предположение (81) не ограничивает существенно наше обсуждение, так как во многих случаях одна из стадий может быть принята за равновесную, и в таком случае ее кинетика не имеет значения; кроме того, обычно оказывается, что $\alpha = \beta = 1/2$, так что действительно $\alpha_1 = \alpha_2$.

Введем обозначение

$$u = \frac{x_{-1} p_X + x_2 p_B}{x_1 p_A + x_{-2} p_Y}. \quad (83)$$

Сравнивая уравнения (83) и (39), мы видим, что

$$u = \frac{1 - \eta}{\eta}, \quad (84)$$

где через η обозначена вероятность для данного места быть занятым (следовательно, $1 - \eta$ — вероятность для данного места быть свободным).

Уравнения (83) и (77) — (80) дают

$$s = \frac{1}{f} \ln u \frac{x_1^0 p_A + x_{-2}^0 p_Y}{x_{-1}^0 p_X + x_2^0 p_B}. \quad (85)$$

Делим числитель и знаменатель подинтегрального выражения в уравнении (59) на $x_1^0 p_A + x_{-2}^0 p_Y$ и используя уравнение (85), получаем

$$\omega_+ = \frac{1}{f} \frac{x_1^0 p_A x_2^0 p_B}{(x_1^0 p_A + x_{-2}^0 p_Y)^\alpha (x_{-1}^0 p_X + x_2^0 p_B)^\beta} \int_{u_0}^{u_1} \frac{u^{\beta-1} du}{1+u}. \quad (86)$$

Здесь u_0 и u_1 — значения u при $s=0$ и $s=1$. Примем, что реакция протекает в области средних покрытий веществом I и что неоднородность поверхности велика, т. е. что $f = C/RT \gg 1$. В таком случае наиболее сильно адсорбирующие места будут практически все время покрыты частицами I , а наиболее слабо адсорбирующие — практически все время свободны. Таким образом при $s=0$ $\eta \approx 1$, а, следовательно, $u_0 \approx 0$; при $s=1$ $\eta \approx 0$ и $u_1 \approx \infty$.

Как известно,

$$\int_0^\infty \frac{u^{\beta-1} du}{1+u} = \frac{\pi}{\sin \beta\pi}, \quad 0 < \beta < 1. \quad (87)$$

Так как $\sin \beta\pi = \sin \alpha\pi$, мы получаем для области средних покрытий поверхности

$$\omega_+ = \frac{1}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha\pi} \frac{x_1^0 p_A x_2^0 p_B}{(x_1^0 p_A + x_{-2}^0 p_Y)^\alpha (x_{-1}^0 p_X + x_2^0 p_B)^{1-\alpha}}. \quad (88)$$

Аналогичным путем находим, что для области средних покрытий поверхности

$$\omega_- = \frac{1}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha\pi} \frac{x_{-1}^0 p_X x_{-2}^0 p_Y}{(x_1^0 p_A + x_{-2}^0 p_Y)^\alpha (x_{-1}^0 p_X + x_2^0 p_B)^{1-\alpha}}. \quad (89)$$

Рассмотрим теперь случай малых покрытий поверхности, т. е. примем, что даже наиболее сильно адсорбирующие участки почти все время свободны, т. е. для всех мест $\eta \ll 1$. Тогда для всех мест $u \gg 1$ и

$$\int_{u_0}^{u_1} \frac{u^{\beta-1} du}{1+u} \approx \int_{u_0}^{u_1} u^{\beta-2} du = \frac{1}{\alpha} (u_0^{-\alpha} - u_1^{-\alpha}).$$

Поскольку мы предполагаем сильно неоднородную поверхность, то всегда $u_1 \gg u_0$ и, следовательно,

$$\int_{u_0}^{u_1} \frac{u^{\beta-1} du}{1+u} \approx \frac{1}{\alpha u_0^\alpha}.$$

Уравнения (86) и (83) дают

$$\omega_+ = \frac{1}{\alpha f} \frac{x_1^0 p_A x_2^0 p_B}{x_{-1}^0 p_X + x_2^0 p_B}. \quad (90)$$

В случае однородной поверхности при малых покрытиях, согласно уравнению (39), $x_1^0 p_A + x_{-2}^0 p_Y \ll x_{-1}^0 p_X + x_2^0 p_B$, поэтому уравнение (44) дает

$$\omega_+ = \frac{x_1^0 p_A x_2^0 p_B}{x_{-1}^0 p_X + x_2^0 p_B},$$

что отличается от уравнения (90) лишь отсутствием численного множителя $1/\alpha f$.

Таким образом при малых покрытиях формы кинетического уравнения на неоднородной и однородной поверхности совпадают.

Аналогичный результат может быть получен и для больших покрытий. Поэтому наибольший интерес представляет область средних покрытий, в которой кинетические уравнения для реальных и идеальных адсорбированных слоев существенно отличаются.

Следует учитывать, что в случае реальных адсорбированных слоев область средних покрытий отвечает много большему интервалу изменения равновесного давления p_1 , чем в случае идеальных адсорбированных слоев. Поэтому вероятность того, что реакция при наугад выбранных условиях будет протекать в области средних покрытий, в случае реальных адсорбированных слоев значительно выше, чем в случае идеальных.

ПРИМЕРЫ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ

Рассмотрим на примерах согласие полученных результатов с опытными данными по кинетике реакций.

Реакция водяного газа. В соответствии с таблицей (7), уравнения (88) и (89) дают для реакции (4)

$$\omega = \frac{1}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha \pi} \left[\frac{x_1^0 p_{H_2O} x_2^0 p_{CO}}{(x_1^0 p_{H_2O} + x_{-2}^0 p_{CO_2})^\alpha (x_{-1}^0 p_{H_2} + x_2^0 p_{CO})^{1-\alpha}} - \frac{x_{-1}^0 p_{H_2} x_{-2}^0 p_{CO_2}}{(x_1^0 p_{H_2O} + x_{-2}^0 p_{CO_2})^\alpha (x_{-1}^0 p_{H_2} + x_2^0 p_{CO})^{1-\alpha}} \right]. \quad (91)$$

Это уравнение совпадает с опытным уравнением [8]

$$\omega = k_1 p_{CO} \left(\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^\beta - k_2 p_{CO_2} \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} \right)^{1-\beta}, \quad (92)$$

где k_1 и k_2 — постоянные и $\beta = 1/2$, если принять, что

$$x_1^0 p_{H_2O} \gg x_{-2}^0 p_{CO_2}, \quad (93)$$

$$x_{-1}^0 p_{H_2} \gg x_2^0 p_{CO}. \quad (94)$$

Неравенства (93) и (94) обозначают, что первая стадия, выражаемая уравнением (5), является быстрой и, следовательно, равновесной, а вторая стадия, выражаемая уравнением (6), — медленной, лимитирующей. Эта интерпретация уравнения (92) совпадает с полученной ранее [8] менее общим путем. Очевидно, что $k_1/k_2 = K$ — константе равновесия реакции (4).

Изотопный обмен. Уравнение скорости реакции (8) на основании уравнения (88) и таблицы (11) должно быть следующим:

$$\omega_+ = \frac{1}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha \pi} \frac{x_1^0 p_{CO_2} x_2^0 p_{CO^{18}}}{(x_1^0 p_{CO_2} + x_{-2}^0 p_{COO^{18}})^\alpha (x_{-1}^0 p_{CO} + x_2^0 p_{CO^{18}})^{1-\alpha}}. \quad (95)$$

Если пренебречь изотопным эффектом, т. е. рассматривать изотопы как «меченые атомы», то $x_1^0 = x_{-2}^0$ и $x_{-1}^0 = x_2^0$, так как вторая стадия [уравнение (10)] является обращением первой [уравнение (9)]. Мы получаем тогда, считая содержание COO^{18} и CO^{18} малым:

$$\omega_+ = k p_{CO^{18}} \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)^\beta, \quad (96)$$

где k — постоянная. Если принять $\beta = 1/2$, это уравнение согласуется с опытными данными по скорости реакции (8) на Fe_3O_4 [9].

Реакция углекислого газа с углем. Уравнение (49), выведенное в предположении идеального адсорбированного слоя, лишь качественно согласуется с опытными данными [10]. Чтобы количественно описать кинетику реакции, нужно исходить из уравнения (88). Оно даст

$$\omega_+ = \frac{1}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha \pi} \frac{x_1^0 p_{\text{CO}_2} x_2^0}{(x_1^0 p_{\text{CO}_2} + x_{-2}^0 p_{\text{CO}})^\alpha (x_{-1}^0 p_{\text{CO}} + x_2^0)^{1-\alpha}}, \quad (97)$$

Если принять, что можно пренебречь слагаемым $x_{-2}^0 p_{\text{CO}}$ по сравнению с $x_1^0 p_{\text{CO}_2}$, уравнение (97) приводится к следующему виду:

$$\omega_+ = k_1 \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{1 + k' p_{\text{CO}}} \right)^\beta, \quad (98)$$

где k и k' — постоянные.

Уравнение (98) подтверждается опытными данными [10] при $\beta = 1/2$.

Синтез аммиака. Выше уже указывалось, что механизм этой реакции может быть представлен простой двухстадийной схемой лишь в той мере, в какой первую стадию [уравнение (23)] можно считать лимитирующей. При составе газовой смеси, не слишком далеком от равновесного, это условие выполняется. Чтобы получить уравнения кинетики синтеза аммиака, а также обратной реакции — разложения аммиака, мы должны в уравнениях (88) и (89) выполнить подстановку в соответствии с таблицей (25) и сделать упрощения, отвечающие неравенствам:

$$x_{-2}^0 p_{\text{NH}_3}^2 \gg x_1^0 p_{\text{N}_2}, \quad (99)$$

$$x_2^0 p_{\text{H}_2}^3 \gg x_{-1}^0, \quad (100)$$

которые выражают предположение, что реакции второй стадии в обратном и прямом направлениях много быстрее соответствующих реакций первой стадии. Это приводит к уравнениям:

$$\omega_+ = \frac{1}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha \pi} \frac{x_1^0 p_{\text{N}_2} x_2^0 p_{\text{H}_2}^3}{(x_{-2}^0 p_{\text{NH}_3}^2)^\alpha (x_2^0 p_{\text{H}_2}^3)^{1-\alpha}}, \quad (101)$$

$$\omega_- = \frac{1}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha \pi} \frac{x_{-1}^0 x_{-2}^0 p_{\text{NH}_3}^2}{(x_{-2}^0 p_{\text{NH}_3}^2)^\alpha (x_2^0 p_{\text{H}_2}^3)^{1-\alpha}}. \quad (102)$$

Таким образом

$$\omega_+ = k_1 \frac{p_{\text{N}_2} p_{\text{H}_2}^{3\alpha}}{p_{\text{NH}_3}^{2\alpha}}, \quad (103)$$

$$\omega_- = k_2 \frac{p_{\text{NH}_3}^{2(1-\alpha)}}{p_{\text{H}_2}^{3(1-\alpha)}}, \quad (104)$$

где k_1 и k_2 — постоянные. Наблюдаемая скорость синтеза аммиака с учетом обратного процесса должна описываться уравнением:

$$\omega = k_1 p_{\text{N}_2} \left(\frac{p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{NH}_3}^2} \right)^\alpha - k_2 \left(\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{H}_2}^3} \right)^{1-\alpha}, \quad (105)$$

где $k_1/k_2 = K$ — константе равновесия реакции (22).

Уравнение (105) с $\alpha = 1/2$ было вначале [14] подтверждено измерениями скорости синтеза аммиака на катализаторе Fe с промоторами Al_2O_3 и K_2O (катализатор, применяемый в промышленности), а затем и на других

катализаторах — Mo_2N , W, [40]. Рассмотрение литературных данных показало, что уравнение (105) охватывает синтез и распад NH_3 не только на упомянутых металлах, но также на Os, Mn, U, Cu, Ce, Ni, Pt, Ru, причем в большинстве случаев, но не всегда, $\alpha = 1/2$. Одно из возможных объяснений отклонения α в уравнении (105) от значения $1/2$ [34] заключается в том, что в случаях, где это отклонение имеет место, неоднородность поверхности не отвечает уравнению (61). При определенных типах неоднородности, в частности — при фрейндлиховской изотерме адсорбции, вновь получается кинетическое уравнение вида (105), но с измененным значением показателя.

В случае Fe с двумя промоторами уравнение (105) с дополнительными членами, учитывающими неидеальность газов и т. п. [41], оправдывается и при высоких давлениях [42]. Интервал давлений, в котором это уравнение проверено — от долей атмосферы до 500 атм [43], вероятно, больше, чем для любого другого уравнения кинетики газовых реакций.

Интерпретация уравнения (105) подтверждается измерениями скорости адсорбции N_2 в сочетании с измерениями скорости реакции [44, 45], изучением адсорбционно-химического равновесия (24) на Fe [26] и другими данными.

С другой стороны, определения так называемого «стехиометрического числа» n , проведенные японскими исследователями [46, 47], дали результаты, не согласующиеся с приведенной выше трактовкой. В этих работах n обозначает число элементарных актов лимитирующей стадии реакции, отвечающее тому, что исходные молекулы исчезают, а конечные — появляются в числе, указываемом стехиометрическим уравнением реакции [в нашем случае — уравнением (22)]. Стехиометрическое число определялось сопоставлением наблюдаемой величины скорости реакции (ω) вблизи равновесия, со скоростью изотопного обмена N_2 с NH_3 в условиях равновесия (22). Было получено значение $n = 2$, в то время как принятие процесса (23) в качестве лимитирующего требует $n = 1$. Причина этого расхождения в настоящее время неясна. Выбор лимитирующей стадии в соответствии с $n = 2$ не дает возможности получить согласующееся с опытом кинетическое уравнение.

Контактное окисление сернистого газа. Подобно предыдущему случаю, считаем вторую стадию реакции [уравнение (28)] равновесной. Тогда:

$$x_{-2}^0 p_{\text{SO}_2}^2 \gg x_1^0 p_{\text{O}_2}; \quad (106)$$

$$x_2^0 p_{\text{SO}_2}^2 \gg x_{-1}^0, \quad (107)$$

и уравнения (88) и (89) дают

$$\omega = k_1 p_{\text{O}_2} \left(\frac{p_{\text{SO}_2}^2}{p_{\text{SO}_2}^2} \right)^\alpha - k_2 \left(\frac{p_{\text{SO}_2}^2}{p_{\text{SO}_2}^2} \right)^{1-\alpha}, \quad (108)$$

причем $k_1/k_2 = K$.

Уравнение (108) выполняется на V_2O_5 с $\alpha = 0,4$ [16] и на Fe_2O_3 с $\alpha = 0,75$ [18].

Рассмотренные примеры показывают достаточно широкую применимость уравнений кинетики реакций на реальных поверхностях, отвечающих простой двустадийной схеме. Данный здесь общий вывод этих уравнений освобождает от необходимости повторения сходных рассуждений применительно к конкретным реакциям.

Разумеется, простая двустадийная схема не в состоянии охватить механизм всех реакций на поверхностях. Нетрудно привести примеры механизмов, не укладывающихся в нее. Здесь возможно использование подхода, аналогичного изложенному, хотя в ряде случаев могут возникнуть трудности вычислительного характера.

КАТАЛИЗАТОР НАИБОЛЬШЕЙ АКТИВНОСТИ

В ходе вывода кинетических уравнений для реакций на неоднородной поверхности мы приняли, что уравнения (67) — (70) описывают изменение констант скорости при переходе от одного места данной поверхности к другому. Мы теперь сделаем более общее предположение, а именно, что эти уравнения приложимы также и при переходе от одной поверхности к другой. Ниже будут приведены опытные данные в подтверждение этого предположения. Оно позволяет рассмотреть в общей форме условия наибольшей активности катализатора реакции, протекающей по простой двухстадийной схеме. Для упрощения примем, в соответствии с опытными данными для ряда реакций, что

$$\alpha_1 = \alpha_2 = 1/2. \quad (109)$$

Вначале будем считать, что реакция протекает в идеальном адсорбированном слое. Тогда ее скорость подчиняется уравнению (43). Уравнения (67) и (69) дают

$$x_1 x_2 = g_1 g_2 (K_1 K_2)^{1/2}$$

или, учитывая уравнение (54),

$$x_1 x_2 = g_1 g_2 K^{-1/2}. \quad (110)$$

Подобно этому

$$x_{-1} x_{-2} = g_1 g_2 K^{-1/2}. \quad (111)$$

Таким образом, числитель в выражении для скорости реакции ω [уравнение (43)] не зависит от выбора катализатора и максимум ω достигается при минимальной величине знаменателя

$$D = x_1 p_A + x_{-1} p_X + x_2 p_B + x_{-2} p_Y. \quad (112)$$

Уравнения (69) и (70) определяют x_1 и x_{-2} как функции K_2 , но уравнение (54) позволяет выразить их и как функции K_1 :

$$x_2 = g_2 K^{1/2} K_1^{-1/2}, \quad (113)$$

$$x_{-2} = g_2 K^{-1/2} K_1^{1/2}. \quad (114)$$

Эти уравнения и уравнения (67) и (68) дают

$$D = (g_1 p_A + g_2 K^{-1/2} p_Y) x + (g_1 p_X + g_2 K^{1/2} p_Y) x^{-1},$$

где $x = K_1^{1/2}$.

Прилагая условие минимума $dD/dx = 0$, получаем

$$g_1 p_A + g_2 K^{-1/2} p_Y = (g_1 p_X + g_2 K^{1/2} p_Y) x^{-2},$$

а отсюда, умножая обе части равенства на $K_1^{1/2}$,

$$x_1 p_A + x_{-2} p_Y = x_{-1} p_X + x_2 p_B. \quad (115)$$

На основании уравнения (40) этот результат означает, что $\eta = 1/2$.

Мы использовали в качестве независимой переменной K_1 ; но изменение K_1 при переходе от одной поверхности к другой обусловлено изменением ϵ — теплоты адсорбции промежуточного вещества I .

Нетрудно видеть, что увеличение ϵ приводит к увеличению степени покрытия поверхности; поэтому имеется некоторое оптимальное значение ϵ , соответствующее $\eta = 1/2$ и отвечающее поэтому максимуму удельной активности катализатора (при данных значениях парциальных давлений веществ и температуры).

Приведенное рассмотрение может быть приложено и к различным местам неоднородной поверхности. Из них наибольший вклад в каталитическое действие поверхности дают те места, для которых $\eta = 1/2$. Пас, однако, интересует в первую очередь суммарная скорость реакции на всей поверхности. Из вышеизложенного следует, что максимальная скорость реакции должна достигаться в области средних заполнений. Таким образом мы должны использовать уравнения (88) и (89). Как и ранее, мы убеждаемся, что произведения $x_1^0 x_2^0$ и $x_{-1}^0 x_{-2}^0$ не зависят от ϵ^0 и, следовательно, не изменяются при переходе от одной поверхности к другой, так что нам остается рассмотреть знаменатель выражения для скорости реакции, который при $\alpha = 1/2$ принимает вид:

$$\Delta = [(x_1^0 p_A + x_{-2}^0 p_Y)(x_{-1}^0 p_X + x_2^0 p_B)]^{1/2}. \quad (116)$$

Уравнения (67), (68), (113) и (114) могут быть применены для того, чтобы выразить x_1^0 , x_{-1}^0 и т. д. как функции K_1 . Производя подстановку, мы убеждаемся, что и знаменатель Δ не зависит от K_1^0 , а следовательно, и от ϵ^0 . Итак, скорость реакции на различных поверхностях в области средних заполнений различается лишь в той мере, в какой это обусловлено множителем $1/f$. Эти различия не могут быть значительными.

Мы видим, что максимальная скорость реакции, идущей по простой двустадийной схеме, достигается в случае идеального адсорбированного слоя при условии, что теплота адсорбции промежуточного вещества ϵ такова, что стационарная степень покрытия поверхности равна $1/2$. Не многим меньше скорость реакции в случае реального адсорбированного слоя, если реакция протекает в области средних покрытий поверхности.

Этот результат можно истолковать наглядно при помощи «метода контролирующей полосы» С. З. Рогинского [35]. Если реакция протекает на неоднородной поверхности в области средних покрытий, на поверхности имеются различные места, с вероятностью быть занятыми, меняющейся от $\eta \approx 0$ до $\eta \approx 1$. Среди них имеются места с $\eta \approx 1/2$, на которых скорость реакции будет наибольшей, эти места определяют в основном суммарную скорость реакции на поверхности (образуют «контролирующую полосу»).

Если мы перейдем к другой поверхности, с другим интервалом теплот адсорбции, но таким, что по-прежнему на ней будут все значения η от $\eta \approx 0$ до $\eta \approx 1$, то и на этой поверхности будет группа мест с $\eta \approx 1/2$, на которой будет главным образом осуществляться реакция. Различие в скорости реакции на двух поверхностях будет зависеть лишь от того, какую долю от всей поверхности будут составлять места с $\eta \approx 1/2$; очевидно, эта доля будет тем меньше, чем резче неоднородность поверхности, т. е. чем больше отношение интервала изменения энергии связи промежуточного вещества, который был обозначен через C , к RT . В наших формулах это обстоятельство учитывается множителем $1/f = RT/C$.

Из приведенного рассмотрения непосредственно следует, что если какая-либо реакция протекает на разных поверхностях и выполнены предпосылки, указанные выше — среднее заполнение поверхности и т. д., то наблюдаемая энергия активации (т. е. величина, непосредственно вычисляемая из температурной зависимости скорости реакции) должна быть одинаковой на всех поверхностях. Экспериментальная проверка этого вывода проще, чем сопоставление скоростей реакций, так как не требует знания величины поверхности катализаторов. Наиболее подходит для этой цели реакция синтеза и разложения аммиака, так как она наблюдается на большом числе поверхностей, причем в ряде случаев выполняется уравнение кинетики (105) с $\alpha = 1/2$, т. е. соблюдены предпосылки для вывода о постоянстве энергии активации. По причинам вычислительного характера оказывается более удобным нахождение величины k_2 и соответственно этому — наблюдаемой энергии активации распада аммиака,

A_2 , как из данных по скорости синтеза, так и из данных по скорости распада. Величина A_2 оказывается для ряда металлов весьма близкой [15]. Так, для синтеза NH_3 на Fe была получена величина $A_2 = 40 \text{ ккал}$ [14]*; при синтезе на W $A_2 = 45,3 \text{ ккал}$ и при синтезе на Mo_2N $A_2 = 42,5 \text{ ккал}$ [40]. Этот результат, полученный вначале эмпирически [40], привел к трактовке вопроса об условиях, определяющих максимальную активность катализатора синтеза аммиака [15], дальнейшим развитием которой является данное здесь изложение.

Близость энергий активации разложения аммиака на разных металлах может рассматриваться как экспериментальное подтверждение исходного предположения о приближенной применимости уравнений (67) — (70) с $\alpha = \beta = 1/2$ для описания изменения констант скорости при переходе от одной поверхности к другой.

Недавно О. Ф. Щеглов, Г. К. Боресков и М. Г. Слинько [49] исследовали удельные активности металлов IV периода Менделеевской системы в реакции синтеза аммиака и получили большие различия в значениях удельной активности (т. е. скорости реакции, рассчитанной на единицу поверхности). Кинетика реакции была описана уравнением (105), но с различными значениями α ; наибольшая скорость реакции наблюдалась на Fe, при этом $\alpha = 1/2$. В случае Cr $\alpha = 0,8$, для реакции на Co $\alpha = 0,1$ и для реакции на Ni $\alpha = 0,25$.

Можно думать, что α , близкое к нулю, означает протекание реакции в области заполнений, приближающихся к малым, так как уравнение (88) при $\alpha \ll 1$ переходит в уравнение (90) для малых заполнений. Точно так же α , близкое к единице, означает приближение к области больших заполнений. В обоих случаях, на основании изложенного выше, скорость реакции должна быть ниже, а энергия активации выше, чем в области средних заполнений, как это и наблюдалось в цитируемой работе.

При исследовании реакций на промышленных катализаторах мы обычно получаем кинетическое уравнение, отвечающее области средних заполнений, как видно из рассмотренных выше примеров. Это показывает, что в результате эмпирического отбора промышленные катализаторы обладают удельной активностью, близкой к максимальной (при данном механизме реакции).

По-видимому, как правило, истинное значение α равно $1/2$. Этот факт пока не имеет удовлетворительного теоретического истолкования, как уже отмечалось А. Н. Фрумкин при обсуждении кинетики катодного выделения водорода [50].

РЕАКЦИЯ ВБЛИЗИ РАВНОВЕСИЯ И ВДАЛИ ОТ РАВНОВЕСИЯ

Вывод о том, что скорость реакции наиболее велика при половинном или среднем покрытии поверхности, был получен для общего случая, когда степень покрытия является стационарной величиной, определяемой кинетическими характеристиками процесса. Как указывалось выше, если реакция протекает при состоянии системы, не сильно удаленном от термодинамического равновесия, обычно одна из двух стадий делается практически равновесной. В этом случае степень покрытия поверхности определяется условиями адсорбционно-химического равновесия, отвечающего быстрой стадии. Таким образом, в отличие от общего случая, для реакции вблизи равновесия требование среднего покрытия может быть сведено к определенным термодинамическим характеристикам поверхности без каких-либо дополнительных предположений.

Оценка оптимальной для процесса синтеза аммиака энергии связи атома азота с поверхностью дала значение, близкое к средней величине для поверхности железного катализатора [15]. Трактовка вопроса об оптимальной энергии, развитая ранее [15] на примере синтеза аммиака, является более

* Более точные измерения, выполненные позднее [48], дают $A_2 = 42 \text{ ккал}$.

частной, чем приведенная здесь, так как заранее предполагает наличие лимитирующей и равновесных стадий.

Рассмотрим другой предельный случай — реакцию в условиях, далеких от равновесных. Примем вначале, что реакция протекает в идеальном адсорбированном слое, т. е. что ее скорость передается уравнением (43). Так как мы приняли, что система далека от равновесных условий, то

$$x_1 p_A x_2 p_B \gg x_{-1} p_X x_{-2} p_Y \quad (117)$$

$$\omega \approx \omega_+. \quad (118)$$

Вследствие того что концентрация продуктов реакции мала, их тормозящее действие незаметно, т. е.

$$x_1 p_A + x_2 p_B \gg x_{-1} p_X + x_{-2} p_Y. \quad (119)$$

Поэтому скорость реакции приближенно выражается уравнением

$$\omega = \frac{x_1 p_A x_2 p_B}{x_1 p_A + x_2 p_B}. \quad (120)$$

Неравенство (119) позволяет заменить уравнения (40) и (41) следующими приближенными уравнениями

$$\eta = \frac{x_1 p_A}{x_1 p_A + x_2 p_B}, \quad (121)$$

$$1 - \eta = \frac{x_2 p_B}{x_1 p_A + x_2 p_B}. \quad (122)$$

Уравнение (121) показывает, что $\eta = 1/2$ при

$$x_1 p_A = x_2 p_B. \quad (123)$$

Таково условие максимальной активности катализатора при реакции, протекающей в идеальном адсорбированном слое вдали от равновесия.

Пусть теперь реакция происходит в реальном адсорбированном слое. На основании равенства (118) ее скорость в области средних покрытий, которую нам нужно рассмотреть, передается уравнением (88). Так как концентрация продуктов реакции мала, то

$$x_1^0 p_A \gg x_{-2}^0 p_Y \quad (124)$$

$$x_2^0 p_B \gg x_{-1}^0 p_X. \quad (125)$$

Поэтому для скорости реакции получаем приближенное уравнение

$$\omega = \frac{1}{f} \frac{\pi}{\sin \alpha \pi} (x_1^0 p_A)^{1-\alpha} (x_2^0 p_B)^\alpha, \quad (126)$$

или, при $\alpha = 1/2$,

$$\omega = \frac{\pi}{f} (x_1^0 p_A x_2^0 p_B)^{1/2}. \quad (127)$$

Поскольку произведение $x_1^0 x_2^0$ не зависит от ε^0 , мы получаем скорость реакции, зависящую от природы поверхности лишь в той мере, в какой различаются величины f для разных поверхностей, при условии, что реакция протекает в области средних заполнений. Этот результат уже был получен выше для общего случая. Наибольшая возможная скорость реакции достигается в идеальном адсорбированном слое при соблюдении уравнения (123).

Предположим теперь, что в системе идет реакция между веществами $X_1, X_2, \dots, Y_1, Y_2, \dots$, а концентрации веществ $A_1, A_2, \dots, B_1, B_2, \dots$

много меньше равновесных, т. е.

$$\omega \approx -\omega_-. \quad (128)$$

Мы, следовательно, рассматриваем обратную реакцию вдали от равновесия. Условием максимальной (по абсолютной величине) скорости реакции будет равенство

$$\kappa_{-1}p_X = \kappa_{-2}p_Y. \quad (129)$$

Примем для простоты, что $p_A = p_B$ и $p_X = p_Y$. Тогда катализатор наибольшей активности для прямой реакции определяется условием $\kappa_1 = \kappa_2$, а для обратной — условием $\kappa_{-1} = \kappa_{-2}$. Эти условия, вообще говоря, не удовлетворяются одновременно, поэтому катализатор, наиболее активный для прямой реакции вдали от равновесия, не будет совпадать с катализатором, наиболее активным для обратной реакции вдали от равновесия.

В противоположность этому, для системы в состояниях, близких к равновесному, одно и то же условие определяет наибольшую активность катализатора как для прямой, так и обратной реакции, поскольку, как мы видели выше, в таких системах степень покрытия поверхности отвечает адсорбционно-химическому равновесию по отношению к быстрой стадии, одной и той же для прямой и обратной реакции.

Условия, выражаемые уравнениями (123) и (129), являются кинетическими, а не термодинамическими. Неизвестно какое-либо общее соотношение между величинами g_1 [уравнения (67) и (68)] и g_2 [уравнения (69) и (70)]. В одном специальном случае, однако, мы можем предположить существование такого рода соотношения, хотя бы приближенного, — а именно, если вторая стадия при протекании в обратном направлении аналогична первой стадии в прямом направлении, и наоборот. Для этого необходимо, чтобы в соответствующие реакции вступало равное число молекул. Развивая предположения, сделанные ранее, мы примем, что зависимость вида

$$\kappa = gK^{1/2} \quad (130)$$

приблизительно выполняется не только для данной реакции при переходе от одной поверхности к другой, но и при переходе от одной реакции к другой, аналогичной реакции.

Это значит, что в рассматриваемом случае

$$g_1 = g_2. \quad (131)$$

Реакции, стадии которых подчиняются уравнению (131), будем называть симметричными.

Если $p_A = p_B$, уравнения (123) и (130) дают

$$K_1 = K_2. \quad (132)$$

Такой же результат, при $p_X = p_Y$, даст уравнение (129).

Таким образом в случае симметричной реакции не только при малом, но и при большом удалении от равновесия катализатор, наиболее активный для прямой реакции, является одновременно наиболее активным и для обратной реакции.

Учитывая приближенный характер рассмотрения, можно считать уравнение (132) эквивалентным следующему соотношению между тепловыми эффектами стадий:

$$Q_1 = Q_2. \quad (133)$$

Это уравнение определяет оптимальное значение ε .

Из рассмотренных выше примеров гетерогенных каталитических реакций, укладывающихся в простую двустадийную схему, строго симметричными являются реакции изотопного обмена (8) и (12). В случае этих реакций первая стадия в прямом направлении и вторая стадия в обратном

направлении отличаются лишь тем, что атом заменен его изотопом. Выполнимость уравнения (131) поэтому не вызывает сомнений.

Можно предположительно считать симметричной также реакцию водяного газа (4). В этом случае применимость уравнения (131) является гипотетической.

Реакции синтеза аммиака (22) и окисления сернистого газа (26) не симметричны; уравнение (131) в случае этих реакций не может выполняться уже хотя бы потому, что величины g_1 и g_2 имеют различную размерность.

Реакции двойного разложения, описываемые уравнением (30), могут быть симметричными. Тогда условием наибольшей активности катализатора будет уравнение (133). Предполагая, что реакция идет по схеме Поляни, мы получим следующие выражения для тепловых эффектов стадий:

$$Q_1 = Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK} - (Q_{AB} + Q_{CD}); \quad (134)$$

$$Q_2 = -(Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}) + Q_{AD} + Q_{BC}. \quad (135)$$

Здесь K означает атом катализатора, Q_{AK} — энергия связи AK и т. д. Уравнения (133), (134) и (135) дают:

$$Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK} = \frac{1}{2}(Q_{AB} + Q_{CD} + Q_{AD} + Q_{BC}). \quad (136)$$

Заметим, что

$$Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK} = \varepsilon. \quad (137)$$

Таким образом, чтобы активность катализатора была наибольшей, энергия связи с поверхностью комплекса $\begin{pmatrix} AD \\ BC \end{pmatrix}$ должна равняться полусумме энергий связей, разрывающихся и образующихся при реакции. Этот результат был получен ранее А. А. Баландиным [7, 20] при помощи аргументации, в ряде пунктов существенно отличающейся от подхода, использованного здесь. А. А. Баландин рассматривает уравнение (136) как количественное выражение принципа энергетического соответствия в катализе.

В итоге приведенного рассмотрения можно дать следующий ответ на вопрос, поставленный в начале статьи, о возможности осуществления выбора наиболее активного катализатора для данной реакции на основе данных термодинамического характера. В общем случае такой выбор не может быть сделан, но он делается возможным при условии, если реакция протекает в условиях, близких к равновесным, или если реакция симметрична.

ВЫВОДЫ

Механизмы ряда гетерогенных каталитических процессов, а также некоторых реакций газов с твердым телом, могут рассматриваться как частные случаи простой двустадийной схемы, выражаемой уравнениями (2) и (3). В эту схему может быть включен и дублетный механизм А. А. Баландина.

Скорость реакций, протекающих стационарно по простой двустадийной схеме, в случае идеального адсорбированного слоя выражается уравнением (43). Она может быть представлена как разность скоростей реакции в прямом и обратном направлении, определяемых уравнениями (44) и (45). В случае реального адсорбированного слоя, когда адсорбция промежуточного вещества следует логарифмической изотерме (55), скорость реакции в прямом и обратном направлении определяется уравнениями (88) и (89). При выводе этих уравнений использовано предположение о линейной зависимости, в пределах данной поверхности, энергии активации стадий реакции от энергии адсорбции промежуточного вещества.

Как частные случаи общей трактовки получаются согласующиеся с опытом уравнения кинетики следующих реакций: сдвига равновесия водяного газа, изотопного обмена между двуокисью и окисью углерода, восстановления двуокиси углерода углем, синтеза и разложения аммиака, окисления сернистого газа.

Предположение о применимости упомянутой выше линейной зависимости, при переходе от одной поверхности к другой, позволяет установить условия, наибольшей скорости реакции (на единицу поверхности). Считая коэффициент α в линейной зависимости равным $1/2$, находим, что наибольшая скорость реакции будет осуществляться при половинном покрытии поверхности (в случае идеального адсорбированного слоя) или при средних покрытиях (в случае реального адсорбированного слоя). Выводы согласуются с опытными данными, относящимися к синтезу аммиака на различных металлах.

Если реакция протекает в системе, состав которой не сильно удален от равновесного, то одна из стадий является равновесной, а другая — лимитирующей. Тогда условие наибольшей скорости реакции удовлетворяется при определенных значениях термодинамических величин, характеризующих равновесную стадию.

В системе, далекой от равновесия, условие наибольшей скорости реакции, вообще говоря, не может быть сведено к термодинамическим характеристикам, таким, как энергия адсорбции промежуточного вещества. При этом катализатор, наиболее активный при прямой реакции, не совпадает с таковым для обратной реакции. Это совпадение имеет место и возникает возможность сведения кинетического условия наибольшей активности катализатора к термодинамическому условию, если реакция симметрична, т. е. вторая стадия в обратном направлении аналогична первой стадии в прямом направлении, благодаря чему энергии активации стадий укладываются в общую линейную зависимость. Считая дублетные реакции А. А. Баландина симметричными, приходим к критерию наибольшей активности катализатора, идентичному с полученным ранее А. А. Баландиным другим путем.

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

Поступила
3.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1954.
2. В. В. Воеводский, Ф. Ф. Волькенштейн, Н. Н. Семенов, Сборник «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 423.
3. Н. Н. Семенов, В. В. Воеводский, Сборник «Гетерогенный катализ в химической промышленности», ГХИ, М., 1955, стр. 233.
4. S. Wagner, K. Hauffe. ZS. Elektrochem., 45, 309, 1939.
5. S. A. Taylor, N. Thon, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 4169, 1952.
6. Н. Н. Тон, Н. А. Тейлор, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 2747, 1953.
7. А. А. Баландин, Журн. общ. химии, 16, 793, 1946.
8. Н. В. Кулькова, М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 23, 695, 1949.
9. Н. В. Кулькова, Э. Д. Кузнец, М. И. Темкин, ДАН, 90, 1047, 1953.
10. В. А. Европин, Н. В. Кулькова, М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 30, 348, 1956.
11. I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc., 37, 1154, 1915.
12. А. Ф. Семечкова, Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. физ. химии, 14, 291, 1940.
13. J. Gadsby, C. N. Hinshelwood, K. W. Sykes, Proc. Roy. Soc., A187, 129, 1946; F. J. Long, K. W. Sykes. Proc. Roy. Soc., A193, 377, 1948.
14. М. И. Темкин, В. М. Пыжев, Журн. физ. химии, 13, 851, 1939. См. также Успехи химии, 7, 1092, 1938.
15. М. И. Темкин, С. Л. Киперман, Журн. физ. химии, 21, 927, 1947.

16. Г. К. Боресков, Т. И. Соколова, Журн. хим. пром., 14, 1241, 1937.
17. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 15, 296, 1941.
18. Г. К. Боресков, Т. И. Соколова, Журн. физ. химии, 18, 87, 1944.
19. M. Polanyi, ZS. Elektrochem, 35, 561, 1929.
20. А. А. Баландин, Сборник «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 461.
21. М. И. Темкин, Сборник «Гетерогенный катализ в химической промышленности», ГХИ, М., 1955, стр. 256.
22. I. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc., 40, 1361, 1403, 1918.
23. М. И. Темкин, С. Л. Киперман, Л. И. Лукьянова, ДАН, 74, 763, 1950.
24. I. Langmuir, Trans. Farad. Soc., 17, 621, 1921—22.
25. М. И. Темкин, Е. А. Михайлова, Acta Phys. chim. URSS, 2, 9, 1935.
26. А. Е. Романушкина, С. Л. Киперман, М. И. Темкин, Журн. физ. химии 27, 1181, 1953.
27. Б. П. Брунс, Проблемы кинетики и катализа, 7, 436, 1949.
28. Н. В. Кулькова, М. И. Темкин, Журн. физ. химии (в печати).
29. А. Х. Брегер, А. А. Жуховский, Журн. физ. химии, 21, 423, 1947.
30. М. И. Темкин, Сборник «Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности», Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 484.
31. M. Boudart, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 3556, 1952.
32. Я. Б. Зельдович, Acta phys. chim. URSS, 1, 961, 1935.
33. М. И. Темкин, В. Г. Левич, Журн. физ. химии, 20, 1441, 1946.
34. М. И. Темкин, Проблемы кинетики и катализа, вып. 6, стр. 54, 1949.
35. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1948.
36. R. Sips, Journ. Phys. Chem., 16, 490, 1948.
37. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 11, 169, 1938.
38. M. G. Evans, M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., 34, 11, 1938.
39. А. Н. Фрумкин, ZS. phys. Chem. (A), 160, 116, 1932.
40. С. Л. Киперман, М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 20, 369, 623, 1946.
41. М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 24, 1312, 1950.
42. И. П. Сидоров, В. П. Лившиц, Журн. физ. химии, 21, 1177, 1947.
43. В. Д. Лившиц, И. П. Сидоров, Журн. физ. химии 26, 538, 1952, Труды ГИАП, 1, 72, 1953.
44. K. Love, P. H. Emmett, Journ. Amer. Chem. Soc., 63, 3297, 1941.
45. S. Brunauer, K. Love, R. Keenan, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 751, 1942.
46. S. Enomoto, J. Horiuti, Journ. Res. Inst. Catalysis Kokkaido University, 3, 87, 1955.
47. S. Enomoto, J. Horiuti, H. Kabayashi, Journ. Res. Inst. Catalysis Kokkaido University, 3, 185, 1955.
48. И. П. Сидоров, В. Н. Шишкова, М. И. Темкин, Труды ГИАП (в печати).
49. О. Ф. Щеглов, Г. К. Боресков, М. Г. Слинко, ДАН, 105, 123, 1955.
50. А. Н. Фрумкин, Труды совещания по электрохимии 1950 г. Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 21.