

УДК 544.52

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ КОЭФФИЦИЕНТАМИ БРЕНСТЕДА СТАДИЙ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

© 2022 г. А. П. Герасев*

ФГБУН ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: a.gerasev@ngs.ru

Поступила в редакцию 08.04.2022 г.

После доработки 11.07.2022 г.

Принята к публикации 20.07.2022 г.

Рассмотрена термодинамика каталитического цикла в условиях воздействия реакционной среды на катализатор. Изменение энергии активации реакции в зависимости от изменения теплоты стадии реакции описывали корреляцией Бренстеда–Эванса–Поляни. Для двухстадийной схемы каталитической реакции (нелинейный механизм Или–Ридила) показана взаимосвязь коэффициентов Бренстеда стадий каталитической реакции. Для трехстадийной схемы каталитической реакции (нелинейный механизм Ленгмюра–Хиншельвуда) получено уравнение баланса, содержащее коэффициенты Бренстеда и приращения теплот стадий каталитической реакции, на основе которого были проанализированы некоторые частные случаи.

Ключевые слова: катализ, воздействие реакционной среды, энергия активации, коэффициенты Бренстеда

DOI: 10.31857/S0453881122060041

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее существенной и специфической особенностью гетерогенного катализа является то, что не только катализатор воздействует на реагент, вызывая его химическое превращение, но и реагенты также воздействуют на катализатор и могут изменять его кинетические свойства [1–6]. Учет воздействия реакционной среды на катализатор весьма существенен для правильной трактовки многих явлений катализа. В то же время, как отмечал Г.К. Боресков [6], “бросается в глаза противоречие между распространенностью явления неоднородности поверхности реальных катализаторов и очень малой долей кинетических уравнений, учитывающих неоднородность”. Неоднородность поверхности катализатора часто проявляется в изменении теплот адсорбции и энергий активации процессов адсорбции и химических превращений адсорбированных веществ. Во многих областях химической кинетики обнаружена взаимосвязь между кинетической стандартной свободной энергией активации и термодинамической стандартной свободной энергией реакции. Если пренебречь энтропийными эффектами, мы имеем дело только с активационным барьером элементарной стадии химической реакции и теплотой реакции. Если существует линейная зависимость между кинетикой и термо-

динамическими свойствами катализатора, изменение энергии активации может быть выражено уравнением [1, 3, 4, 7–13]:

$$E = E_0 \pm \alpha \Delta q \quad \text{или} \quad \Delta E = \pm \alpha \Delta q,$$

где ΔE – изменение энергии активации элементарной реакции, Δq – изменение теплоты реакции, α – эмпирическая величина от нуля до единицы, обычно называемая коэффициентом Бренстеда. Взаимосвязь между изменением энергии активации и теплотой реакции обычно называют корреляцией Бренстеда–Эванса–Поляни (БЭП) (или корреляцией Бренстеда–Эванса–Поланьи–Семенова). Впервые эта корреляция была установлена Бренстедом для процессов кислотно-основного катализа в 1924 г. [14]. Позже М.И. Темкин использовал корреляцию БЭП при выводе уравнений кинетики гетерогенных каталитических реакций [7]. В дальнейшем развитие М.И. Темкиным подходы использовались при построении кинетических элементарных реакций на различных металлических поверхностях [6, 9, 15, 16] и в области окислительного катализа [3–8].

В качестве конкретного примера использования корреляции БЭП для описания кинетики каталитических реакций окислительно-восстановительного типа на оксидных катализаторах приведем выражение для стационарной скорости

реакции, полученное в общем виде для двухстадийной схемы [6, 17]:

$$W_{\text{стац}} = K_B^{\beta/(\alpha + \beta)} \left(\frac{1}{v} K_O \right)^{\alpha/(\alpha + \beta)} p_B^{\beta/(\alpha + \beta)} p_{O_2}^{-\alpha/(\alpha + \beta)}.$$

Здесь v – стехиометрический коэффициент расходования кислорода, K_B и K_O – объединяют величины, не зависящие от степени восстановления катализатора, p_B и p_{O_2} – парциальные давления восстанавливающего реагента и кислорода, α и β – коэффициенты Бренстеда стадий восстановления и реокисления катализатора. При этом важно отметить, что поверхностные свойства железосурьмяного катализатора исследовали импульсным микрокаталитическим методом с применением проточного калориметра [18, 19], а скорость каталитических реакций измеряли при постоянном известном составе катализатора, используя импульсную технику [20]. Для реакций окисления СО и окислительного дегидрирования бутена-1 на железосурьмяном катализаторе были определены энергия связи кислорода и параметры кинетических уравнений [6, 17]. Более того, в [21] было получено удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных данных по динамике окисления СО в реакторе с виброоживленным слоем катализатора при вариациях состава реакционной смеси после выхода на стационарный режим. Важно отметить, что во всех приведенных выше публикациях вопрос о взаимосвязи коэффициентов Бренстеда стадий каталитической реакции (α и β) даже не обсуждался.

Заметим также, что каталитические системы могут демонстрировать критические явления (множественность стационарных состояний, медленные релаксации, сложное динамическое поведение, автоколебания скорости реакции), для описания которых используются сложные нелинейные механизмы реакций [22–24]. При этом в основном используются математические модели с постоянными значениями энергии активации стадий реакции.

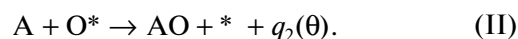
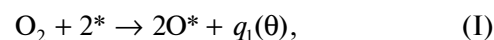
Основная цель настоящей работы – анализ термодинамики каталитического цикла в условиях воздействия реакционной среды на катализатор и выявление взаимосвязи между коэффициентами Бренстеда стадий каталитической реакции для простейших нелинейных механизмов.

ДВУХСТАДИЙНАЯ СХЕМА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Каталитический цикл является важным принципом каталитического действия [1, 4]. Особое значение имеет тот факт, что в каталитическом цикле происходит промежуточное химическое взаимодействие отдельных веществ с реагентами. Из того факта, что свободная энергия катализато-

ра не изменяется во время каталитического действия (каталитического цикла), следует, что сдвинуть равновесие химической реакции под действием катализаторов невозможно [4, 13]. Однако свободная энергия некоторых катализаторов может изменяться при вариации состава реакционной среды [3, 4, 8]. Например, в реакциях окисления на оксидах металлов энергия связи хемосорбированных атомов кислорода может возрасти при восстановлении катализатора [4, 8], что приводит к повышению энергии активации реакции.

Строго говоря, все химические реакции обратимы, но при этом следует обращать внимание на значения равновесных концентраций реагентов, которые могут быть исчезающе малыми. С практической точки зрения, различают реакции обратимые, протекающие одновременно в двух направлениях, и реакции необратимые, протекающие в одном направлении до тех пор, пока по крайней мере один из реагентов не будет полностью исчерпан. Рассмотрим для простоты необратимую экзотермическую реакцию типа $2A + O_2 \rightarrow 2AO + q$, которая протекает на поверхности катализатора по двухстадийной схеме (механизм Или–Ридеала или Марса–Ван-Кревелена) с тепловыми эффектами стадий, зависящими от степени покрытия поверхности катализатора адсорбированным (хемосорбированным) реагентом (интермедиатом)



Здесь θ – доля свободных участков поверхности катализатора, * – активный центр на поверхности катализатора, O^* – адсорбированный атом вещества O_2 (под веществом O_2 понимаем двухатомные молекулы, включая кислород), $q_1(\theta)$ и $q_2(\theta)$ – тепловые эффекты стадий (I) и (II). Поскольку тепловой эффект брутто реакции является постоянной величиной $q = -\Delta_r H_T^\circ = \text{const}$ ($\Delta_r H_T^\circ$ – энтальпия реакции), в стационарном состоянии выполняется баланс

$$q = q_1(\theta) + 2q_2(\theta) = q_{1,0} + \Delta q_1(\theta) + 2(q_{2,0} + \Delta q_2(\theta)), \quad (1)$$

где $q_{1,0} = q_1(\theta = 0)$, $q_{2,0} = q_2(\theta = 0)$, $\Delta q_1(\theta)$ и $\Delta q_2(\theta)$ – приращения теплот стадий (I) и (II). Следует отметить, что никакие ограничения на вид функций $\Delta q_1(\theta)$ и $\Delta q_2(\theta)$, кроме непрерывности, не накладываются. Поскольку уравнение (1) должно выполняться для любых значений θ , из этого следует, что

$$\Delta q_1(\theta) = -2\Delta q_2(\theta). \quad (2)$$

Важно отметить, что при анализе термодинамики каталитического цикла исходят из энерге-

тического баланса, в отличие от кинетических (математических) моделей, где допустимо использовать различные порядки по реагентам (см., например, [25]).

Пусть теплота первой стадии химической реакции возрастает с увеличением доли свободной поверхности катализатора θ . Эта теплота, по определению, равна сумме энтальпий образования исходных веществ (реакционная группа i) с вычетом суммы энтальпий образования продуктов реакции (реакционная группа j) (о понятии реакционной группы см., например, [26])

$$\begin{aligned} q_1(\theta) &= q_{1,0} + \Delta q_1(\theta) = -\Delta_r H_{ij}^\circ(\theta) = \\ &= -2\Delta_r H_{O^*}^\circ(\theta) + 2\Delta_r H_*^\circ(\theta) + \Delta_r H_{O_2}^\circ = \\ &= -2\left(\Delta_r H_{O^*,0}^\circ - \Delta\left(\Delta_r H_{O^*}^\circ(\theta)\right)\right) - \\ &\quad - \Delta_r H_{*,0}^\circ - \Delta\left(\Delta_r H_*^\circ(\theta)\right) + \Delta_r H_{O_2}^\circ. \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $\Delta_r H_{O^*}^\circ(\theta)$ – стандартная энтальпия образования адсорбированного атома O^* , $\Delta_r H_{O^*,0}^\circ = \Delta_r H_{O^*}^\circ(\theta = 0)$, $\Delta\left(\Delta_r H_{O^*}^\circ(\theta)\right)$ – приращение (уменьшение) стандартной энтальпии образования адсорбированного атома O^* ($\Delta\left(\Delta_r H_{O^*}^\circ(\theta)\right) > 0$), $\Delta_r H_*^\circ(\theta)$ – стандартная энтальпия образования свободного места на поверхности катализатора, $\Delta_r H_{*,0}^\circ = \Delta_r H_*^\circ(\theta = 0)$, $\Delta\left(\Delta_r H_*^\circ(\theta)\right)$ – приращение (увеличение) стандартной энтальпии образования активного центра на поверхности катализатора ($\Delta\left(\Delta_r H_*^\circ(\theta)\right) > 0$), $\Delta_r H_{O_2}^\circ$ – стандартная энтальпия

образования реагента O_2 , $\Delta_r H_{ij}^\circ(\theta)$ – энтальпия первой стадии химической реакции ij). Известно, что стандартные энтальпии образования отдельных веществ являются постоянными величинами, при этом для простых веществ они принимаются равными нулю. В нашем случае для вещества O_2 достаточно положить величину $\Delta_r H_{O_2}^\circ = \text{const}$. Тогда из уравнения (3) следует

$$\Delta q_1(\theta) = 2\left(\Delta\left(\Delta_r H_{O^*}^\circ(\theta)\right) + \Delta\left(\Delta_r H_*^\circ(\theta)\right)\right). \quad (4)$$

Как видно из уравнения (4), увеличение теплоты первой стадии химической реакции возможно только за счет повышения стандартной энтальпии образования свободных активных центров на поверхности катализатора и уменьшения стандартной энтальпии образования адсорбированных атомов O^* (рис. 1).

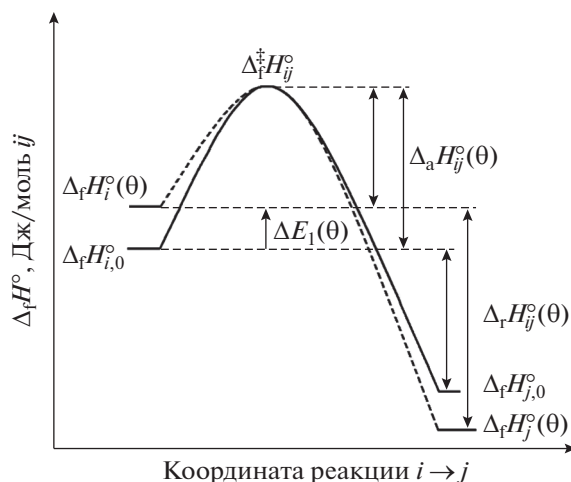


Рис. 1. Схематичное представление протекания элементарной реакции ij с активационным барьером в традиционных энергетических координатах (стандартные значения параметров).

Эмпирическое уравнение Аррениуса устанавливает зависимость константы скорости химической реакции от температуры. Это уравнение содержит два параметра – предэкспоненциальный коэффициент, учитывающий вероятность и число столкновений, и энергию активации химической реакции, которые определяются по экспериментальным данным. Сходство функциональной формы уравнений Аррениуса и Эйринга [13, 26, 27] обеспечивает мост между кинетикой и термодинамикой. Для первой стадии химической реакции (адсорбции/хемосорбции) связь между энергией активации $E_1(\theta)$ и энтальпией активации $\Delta_a H_{ij}^\circ(\theta)$ выразим уравнением

$$\begin{aligned} E_1(\theta) &= E_{1,0} + \Delta E_1(\theta) = \Delta_a H_{ij}^\circ(\theta) + RT = \\ &= \Delta^\ddagger H_{ij}^\circ - \Delta_r H_{O_2}^\circ - 2\Delta_r H_*^\circ(\theta) + RT = \\ &= \Delta^\ddagger H_{ij}^\circ - \Delta_r H_{O_2}^\circ - 2\Delta_r H_{*,0}^\circ - \\ &\quad - 2\Delta\left(\Delta_r H_*^\circ(\theta)\right) + RT, \end{aligned} \quad (5)$$

где $E_{1,0} = E_1(\theta = 0)$, $\Delta E_1(\theta)$ – приращение (уменьшение) энергии активации первой стадии реакции, $\Delta^\ddagger H_{ij}^\circ$ – стандартная энтальпия образования активированного комплекса, RT – вклад энергии нулевого уровня газообразного реагента [18]. Предположим, что стандартная энтальпия образования активированного комплекса не изменяется $\Delta^\ddagger H_{ij}^\circ = \text{const}$. Тогда из уравнения (5) следует

$$\Delta E_1(\theta) = -2\Delta\left(\Delta_r H_*^\circ(\theta)\right). \quad (6)$$

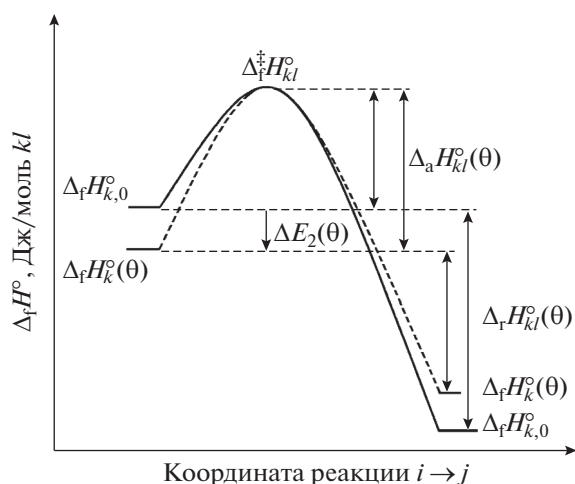


Рис. 2. Схематическое представление протекания элементарной реакции kl с активационным барьером в традиционных энергетических координатах (стандартные значения параметров).

Далее представим изменение энергии активации первой стадии реакции в виде соотношения БЭП [1, 3, 4, 6–11]

$$\Delta E_1(\theta) = -\alpha_1 \Delta q_1(\theta), \quad (7)$$

где α_1 — коэффициент Бренстеда первой стадии каталитической реакции. Из уравнений (6) и (7) следует, что

$$\alpha_1 \Delta q_1(\theta) = 2\Delta(\Delta_r H_{O^*}^\circ(\theta)). \quad (8)$$

Вычитая уравнение (8) из (4), приходим к выражению

$$(1 - \alpha_1) \Delta q_1(\theta) = 2\Delta(\Delta_r H_{O^*}^\circ(\theta)). \quad (9)$$

Таким образом, уравнения (8) и (9) связывают изменение теплоты первой стадии реакции и коэффициент Бренстеда α_1 с изменениями стандартных энтальпий образования активного центра поверхности и адсорбированного атома O^* .

Далее рассмотрим вторую стадию реакции, энергия активации E_2 и энтальпия активации $\Delta_a H_{kl}^\circ$ которой связаны уравнением

$$\begin{aligned} E_2(\theta) &= E_{2,0} + \Delta E_2(\theta) = \Delta_a H_{kl}^\circ(\theta) + RT = \\ &= \Delta^\ddagger H_{kl}^\circ - \Delta_r H_A^\circ - \Delta_r H_{O^*}^\circ(\theta) + RT = \\ &= \Delta^\ddagger H_{kl}^\circ - \Delta_r H_A^\circ - \Delta_r H_{O^*,0}^\circ + \\ &\quad + \Delta(\Delta_r H_{O^*}^\circ(\theta)) + RT, \end{aligned} \quad (10)$$

где $E_{2,0} = E_2(\theta = 0)$, $\Delta E_2(\theta)$ — приращение (увеличение) энергии активации второй стадии реакции, $\Delta^\ddagger H_{kl}^\circ$ — стандартная энтальпия образования

активированного комплекса, $\Delta_r H_A^\circ$ — стандартная энтальпия образования реагента А ($\Delta_r H_A^\circ = \text{const}$).

Предположим, что стандартная энтальпия образования активированного комплекса второй стадии реакции не изменяется $\Delta^\ddagger H_{kl}^\circ = \text{const}$ (рис. 2). Тогда из уравнения (10) следует

$$\Delta E_2(\theta) = \Delta(\Delta_r H_{O^*}^\circ(\theta)). \quad (11)$$

Далее представим изменение энергии активации второй стадии реакции в виде соотношения БЭП [1, 3, 4, 6–11]

$$\Delta E_2(\theta) = \alpha_2 \Delta q_2(\theta), \quad (12)$$

где α_2 — коэффициент Бренстеда второй стадии каталитической реакции. Из уравнений (11) и (12) следует, что

$$\alpha_2 \Delta q_2(\theta) = \Delta(\Delta_r H_{O^*}^\circ(\theta)). \quad (13)$$

Из уравнений (2) и (13) следует, что

$$\alpha_2 \Delta q_1(\theta) = -2\Delta(\Delta_r H_{O^*}^\circ(\theta)). \quad (14)$$

Таким образом, из уравнений (9) и (14) мы получаем следующее соотношение между коэффициентами Бренстеда первой и второй стадий реакции

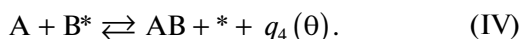
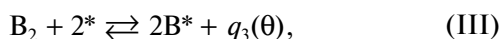
$$\alpha_2 = -(1 - \alpha_1). \quad (15)$$

Обратим внимание на знак коэффициента Бренстеда в уравнении (15) ($\alpha_2 < 0$). Выше мы отмечали, что коэффициент Бренстеда α является эмпирической величиной между нулем и единицей. В нашем случае знак минус коэффициента Бренстеда обусловлен тем, что теплота второй стадии реакции с ростом θ уменьшается ($\Delta q_2(\theta) < 0$), в то время как $\Delta E_2(\theta) > 0$. Единственное предположение, которое мы использовали для получения уравнения (15), — это постоянство стандартных энтальпий образования активированных комплексов $\Delta^\ddagger H_{ij}^\circ$ и $\Delta^\ddagger H_{kl}^\circ$. Обоснованность этого предположения может быть оценена только в каждом конкретном случае. В то же время следует отметить противоположное влияние приращений стандартных энтальпий образования активных центров и адсорбированных атомов на поверхности катализатора на возможные изменения стандартных энтальпий образования активированных комплексов. Исходя из этого, мы делаем вывод, что изменения стандартных энтальпий образования активированных комплексов не могут быть большими. В таком случае равенство (15) будет приближенным. Следует также отметить, что на рис. 1 и 2 оси ординат и абсцисс имеют разные размерности (на рис. 1 — Дж/(моль ij), на рис. 2 —

Дж/(моль kl), поэтому невозможно представить эти зависимости на одном рисунке.

Если реакция или отдельная стадия реакции (адсорбция/десорбция) является обратимой и тепловой эффект этой стадии зависит от степени покрытия поверхности катализатора адсорбированными веществами, то возникает вопрос о взаимосвязи коэффициентов Бренстеда стадии реакции в прямом и обратном направлении. Следует отметить, что этот вопрос рассматривался М.И. Тёмкиным в работе [7]. Для случая логарифмической изотермы адсорбции вещества в области средних степеней покрытия поверхности было показано, что сумма коэффициентов Бренстеда стадии реакции в прямом и обратном направлении равна единице. При этом М.И. Тёмкин исходил из связи констант скоростей реакции в прямом и обратном направлении с константой равновесия стадии. Он также указал [7], что коэффициенты Бренстеда были ранее введены А.Н. Фрумкиным в статье [28] по электрохимической кинетике для обратимой реакции и его результат является переносом результатов А.Н. Фрумкина на каталитические реакции. Отметим, что метод М.И. Тёмкина основывается на закономерностях протекания обратимой реакции, поэтому он не пригоден при рассмотрении последовательных стадий реакции.

Продemonстрируем работоспособность рассмотренного выше метода для обратимой стадии каталитической реакции. Для этого рассмотрим обратимую экзотермическую реакцию типа $2A + B_2 \rightleftharpoons 2AB + q$, которая протекает на поверхности катализатора по нелинейному двухстадийному механизму



Энергии активации прямой (E_+) и обратной (E_-) реакций для любой из этих стадий связаны соотношением [4, 29]

$$E_- - E_+ = Mq. \quad (16)$$

Здесь M – молекулярность реакции, равная числу молекул реагирующего вещества, вступающих в реакцию при превращении одного активированного комплекса. В качестве примера рассмотрим стадию (III), для которой запишем соотношение (16) в следующем виде

$$E_{-3,0} + \Delta E_{-3}(\theta) - E_{+3,0} - \Delta E_{+3}(\theta) = q_{3,0} + \Delta q_3(\theta). \quad (17)$$

Здесь $q_{3,0} = q_3(\theta = 0)$, $\Delta q_3(\theta)$ – приращение теплоты стадий (III). Далее используем уравнение БЭП для описания уменьшения энергии активации стадии (III) в прямом направлении и увели-

чения энергии активации в обратном направлении [1, 3, 4]

$$\Delta E_{+3}(\theta) = -\alpha_3 \Delta q_3(\theta), \quad \Delta E_{-3}(\theta) = \beta_3 \Delta q_3(\theta), \quad (18)$$

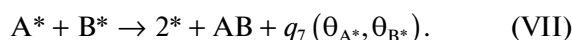
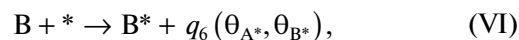
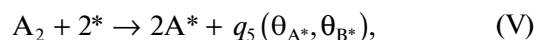
где α_3 и β_3 – коэффициенты Бренстеда стадии (III) в прямом и обратном направлении. Отметим, что уравнение (17) должно выполняться при любых значениях θ . Тогда, подставляя уравнение (18) в (17), получаем следующее соотношение между коэффициентами Бренстеда стадии (III) в прямом и обратном направлении

$$\alpha_3 + \beta_3 = 1. \quad (19)$$

Согласно уравнению (19) значение коэффициентов Бренстеда и заключены между нулем и единицей. Из приведенных выше рассуждений ясно, что соотношение типа (19) справедливо для любой обратимой стадии реакции, при этом никакие ограничения на вид функции, кроме непрерывности, не накладывали.

ТРЕХСТАДИЙНАЯ СХЕМА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Механизм Ленгмюра–Хиншеллуда является еще одним распространенным механизмом реакций, катализируемых поверхностью. Рассмотрим для простоты необратимую экзотермическую реакцию типа $A_2 + 2B \rightarrow 2AB + q$, которая протекает на поверхности катализатора по трехстадийному механизму



Здесь A^* и B^* – адсорбированные частицы, θ_{A^*} и θ_{B^*} – доли поверхности катализатора, занятые адсорбированными частицами A^* и B^* , θ – доля свободной поверхности катализатора, $q_5(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})$, $q_6(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})$ и $q_7(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})$ – тепловые эффекты стадий (V), (VI) и (VII), которые будем считать непрерывными функциями концентраций адсорбированных веществ. Очевидно, что ($\theta_{A^*} + \theta_{B^*} + \theta = 1$). Поскольку тепловой эффект брутто реакции является постоянной величиной ($q = \text{const}$), в стационарном состоянии должен выполняться баланс

$$q = q_5(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) + 2q_6(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) + 2q_7(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = q_{5,0} + \Delta q_5(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) + 2(q_{6,0} + \Delta q_6(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})) + 2(q_{7,0} + \Delta q_7(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})), \quad (20)$$

где $q_{5,0} = q_5(\theta_{A^*} = 0, \theta_{B^*} = 0)$, $q_{6,0} = q_6(\theta_{A^*} = 0, \theta_{B^*} = 0)$, $q_{7,0} = q_7(\theta_{A^*} = 0, \theta_{B^*} = 0)$. $\Delta q_5(\theta)$, $\Delta q_6(\theta)$ и $\Delta q_7(\theta)$ – приращения теплот стадий (V), (VI) и (VII). Поскольку уравнение (20) должно выполняться для

любых значений θ , θ_{A^*} и θ_{B^*} , приходим к следующему уравнению баланса

$$\Delta q_5(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) + 2\Delta q_6(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) + 2\Delta q_7(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = 0. \quad (21)$$

Пусть теплота стадии (V) реакции уменьшается с увеличением доли адсорбированных частиц и θ_{A^*} и θ_{B^*} . Эта теплота, по определению, равна

$$\begin{aligned} q_5(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) &= q_{5,0} + \Delta q_5(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = \\ &= -\Delta_r H_{ij}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = -2\Delta_f H_{A^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) + \\ &+ 2\Delta_f H_*^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) + \Delta_f H_{A_2}^\circ = \\ &= -\left(2\Delta_f H_{A^*,0}^\circ + \Delta\left(\Delta_f H_{A^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})\right) - \right. \\ &\left. - \Delta_f H_{*,0}^\circ - \Delta\left(\Delta_f H_*^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})\right)\right). \end{aligned} \quad (22)$$

Здесь $\Delta_f H_{A^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})$ – стандартная энтальпия образования адсорбированных частиц A^* , $\Delta_f H_{A^*,0}^\circ = \Delta_f H_{A^*}^\circ(\theta_{A^*} = 0, \theta_{B^*} = 0)$, $\Delta_f H_{*,0}^\circ = \Delta_f H_*^\circ(\theta_{A^*} = 0, \theta_{B^*} = 0)$, $\Delta\left(\Delta_f H_{A^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})\right)$ и $\Delta\left(\Delta_f H_*^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})\right)$ – приращения стандартных энтальпий образования адсорбированных частиц A^* и свободных активных центров. Из уравнения (22) следует

$$\begin{aligned} \Delta q_5(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) &= \\ &= -2\Delta\left(\Delta_f H_{A^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})\right) + 2\Delta\left(\Delta_f H_*^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})\right). \end{aligned} \quad (23)$$

Для стадии (V) химической реакции связь между энергией активации $E_5(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})$ и энтальпией активации $\Delta_a H_{ij}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})$ выразим уравнением

$$\begin{aligned} E_5(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) &= E_{5,0} + \Delta E_5(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = \\ &= \Delta_a H_{ij}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) + RT = \\ &= \Delta^\ddagger H_{ij}^\circ - \Delta_f H_i^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) + RT = \\ &= \Delta^\ddagger H_{ij}^\circ - \Delta_f H_{A_2}^\circ - 2\Delta_f H_{*,0}^\circ - \\ &- 2\Delta\left(\Delta_f H_*^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})\right) + RT, \end{aligned} \quad (24)$$

где $E_{5,0} = E_5(\theta_{A^*} = 0, \theta_{B^*} = 0)$, $\Delta E_5(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})$ – приращение (увеличение) энергии активации первой стадии реакции, $\Delta^\ddagger H_{ij}^\circ$ – стандартная энтальпия образования активированного комплекса, $\Delta_f H_i^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = \Delta_f H_{A_2}^\circ + 2\Delta_f H_*^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})$ – сумма стандартных энтальпий образования исходных

реагентов (реакционной группы i), $\Delta_f H_{A_2}^\circ$ – стандартная энтальпия образования реагента A_2 ($\Delta_f H_{A_2}^\circ = \text{const}$), $\Delta_f H_*^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = \Delta_f H_{*,0}^\circ - \Delta\left(\Delta_f H_*^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})\right)$ – стандартная энтальпия образования активного центра на поверхности катализатора, $\Delta_f H_{*,0}^\circ = \Delta_f H_*^\circ(q_{A^*} = 0, q_{B^*} = 0)$, $\Delta\left(\Delta_f H_*^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})\right)$ – приращение стандартной энтальпии образования активного центра. Предположим, что стандартная энтальпия образования активированного комплекса не изменяется $\Delta^\ddagger H_{ij}^\circ = \text{const}$, а стандартные энтальпии образования адсорбированных частиц A^* и стандартная энтальпия образования свободных активных центров на поверхности катализатора изменяются. Тогда из уравнения (24) следует

$$\Delta E_5(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = -2\Delta\left(\Delta_f H_*^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})\right). \quad (25)$$

Представим приращение энергии активации стадии (V) каталитической реакции уравнением БЭП

$$\Delta E_5(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = \alpha_5 \Delta q_5(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}). \quad (26)$$

Поскольку теплота стадии (V) реакции уменьшается $\Delta q_5(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) < 0$, а энергия активации увеличивается $\Delta E_5(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) > 0$, коэффициент Бренстеда должен быть отрицательным $\alpha_5 < 0$. Из уравнений (25) и (26) находим

$$\alpha_5 \Delta q_5(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = -2\Delta\left(\Delta_f H_*^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})\right). \quad (27)$$

Складывая уравнения (27) и (23), получаем

$$(1 + \alpha_5) \Delta q_5(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = -2\Delta\left(\Delta_f H_{A^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})\right). \quad (28)$$

Для стадии (VI) связь между энергией активации $E_6(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})$ и энтальпией активации $\Delta_a H_{kl}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})$ выразим уравнением

$$\begin{aligned} E_6(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) &= E_{6,0} + \Delta E_6(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = \\ &= \Delta_a H_{kl}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) + RT = \\ &= \Delta^\ddagger H_{kl}^\circ - \Delta_f H_k^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) + RT = \\ &= \Delta^\ddagger H_{kl}^\circ - \Delta_f H_B^\circ - \Delta_f H_{*,0}^\circ - \\ &- \Delta\left(\Delta_f H_*^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})\right) + RT, \end{aligned} \quad (29)$$

где $E_{6,0} = E_6(\theta_{A^*} = 0, \theta_{B^*} = 0)$, $\Delta E_6(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})$ – приращение (увеличение) энергии активации стадии (VI), $\Delta^\ddagger H_{kl}^\circ$ – стандартная энтальпия обра-

зования активированного комплекса, $\Delta_f H_k^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = \Delta_f H_B^\circ + 2\Delta_f H_*^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})$ – сумма стандартных энтальпий образования исходных реагентов (реакционной группы k), $\Delta_f H_B^\circ$ – стандартная энтальпия образования реагента В ($\Delta_f H_B^\circ = \text{const}$), Предположим, что стандартная энтальпия образования активированного комплекса не изменяется $\Delta^\ddagger H_{kl}^\circ = \text{const}$, а стандартные энтальпии образования адсорбированных частиц A^* и B^* и стандартная энтальпия образования свободных активных центров на поверхности катализатора изменяются. Тогда из уравнения (29) следует

$$\Delta E_6(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = -\Delta(\Delta_f H_*^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})). \quad (30)$$

Пусть теплота стадии (VI) уменьшается с увеличением доли адсорбированных частиц θ_{A^*} и θ_{B^*} . Эта теплота, по определению, равна разности стандартных энтальпий продуктов реакции и исходных реагентов

$$\begin{aligned} q_6(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) &= q_{6,0} + \Delta q_6(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = \\ &= -\Delta_f H_{kl}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = \\ &= -\Delta_f H_{B^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) + \Delta_f H_*^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) + \Delta_f H_B^\circ = (31) \\ &= \Delta_f H_B^\circ - \left(\Delta_f H_{B^*,0}^\circ + \Delta(\Delta_f H_{B^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})) - \right. \\ &\quad \left. - \Delta_f H_{*,0}^\circ - \Delta(\Delta_f H_*^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})) \right). \end{aligned}$$

Здесь $\Delta_f H_{B^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})$ – стандартная энтальпия образования адсорбированных частиц B^* , $\Delta_f H_{B^*,0}^\circ = \Delta_f H_{B^*}^\circ(\theta_{A^*} = 0, \theta_{B^*} = 0)$, $\Delta(\Delta_f H_{B^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}))$ – приращение стандартной энтальпий образования адсорбированных частиц B^* . Из уравнения (31) находим

$$\begin{aligned} \Delta q_6(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) &= \\ &= -\Delta(\Delta_f H_{B^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})) + \Delta(\Delta_f H_*^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})). \quad (32) \end{aligned}$$

Представим приращение энергии активации стадии (VI) уравнением БЭП в следующем виде

$$\Delta E_6(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = \alpha_6 \Delta q_6(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}). \quad (33)$$

Отметим, что в уравнении (33) $\Delta E_6(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) > 0$, $\Delta q_6(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) < 0$, следовательно, коэффициент Бренстеда $\alpha_6 < 0$.

Из уравнения (30) и (33) следует

$$\alpha_6 \Delta q_6(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = -\Delta(\Delta_f H_*^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})). \quad (34)$$

Складывая уравнения (34) и (32), получаем

$$(1 + \alpha_6) \Delta q_6(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = -\Delta(\Delta_f H_{B^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})). \quad (35)$$

Для стадии (VII) связь между энергией активации $E_7(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})$ и энтальпией активации

$\Delta_a H_{nm}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})$ выразим уравнением

$$\begin{aligned} E_7(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) &= E_{7,0} + \Delta E_7(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = \\ &= \Delta_a H_{nm}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) + RT = \\ &= \Delta^\ddagger H_{nm}^\circ - \Delta_f H_n^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) + RT = (36) \\ &= \Delta^\ddagger H_{nm}^\circ - \Delta_f H_{A^*,0}^\circ - \Delta(\Delta_f H_{A^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})) - \\ &\quad - \Delta_f H_{B^*,0}^\circ - \Delta(\Delta_f H_{B^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})) + RT, \end{aligned}$$

где $\Delta^\ddagger H_{nm}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})$ – стандартная энтальпия образования активированного комплекса,

$\Delta_f H_n^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = \Delta_f H_{A^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) + \Delta_f H_{B^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})$ – стандартная энтальпия образования исходных реагентов (реакционная группа n), $E_{7,0} = E_7(\theta_{A^*} = 0, \theta_{B^*} = 0)$. Из уравнения (36) следует

$$\begin{aligned} \Delta E_7(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) &= \\ &= -\Delta(\Delta_f H_{A^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})) - \Delta(\Delta_f H_{B^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})). \quad (37) \end{aligned}$$

Пусть теплота стадии (VII) увеличивается с уменьшением доли адсорбированных частиц θ_{A^*} и θ_{B^*} . Это теплота, по определению, равна разности стандартных энтальпий образования продуктов реакции и исходных реагентов

$$\begin{aligned} q_7(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) &= q_{7,0} + \Delta q_7(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = \\ &= -\Delta_f H_{nm}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = \\ &= -2\Delta_f H_*^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) - \Delta_f H_{AB}^\circ + \\ &\quad + \Delta_f H_{A^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) + \Delta_f H_{B^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = (38) \\ &= -2(\Delta_f H_{*,0}^\circ - \Delta(\Delta_f H_*^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}))) - \\ &\quad - \Delta_f H_{AB}^\circ + \Delta_f H_{A^*,0}^\circ + \Delta(\Delta_f H_{A^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})) + \\ &\quad + \Delta_f H_{B^*,0}^\circ + \Delta(\Delta_f H_{B^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})). \end{aligned}$$

Из уравнения (38) находим

$$\begin{aligned} \Delta q_7(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) &= -2\Delta(\Delta_f H_*^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})) + \\ &\quad + \Delta(\Delta_f H_{A^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})) + \Delta(\Delta_f H_{B^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})). \quad (39) \end{aligned}$$

Представим уменьшение энергии активации стадии (VII) уравнением БЭП в следующем виде

$$\Delta E_7(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = -\alpha_7 \Delta q_7(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}). \quad (40)$$

Отметим, что в уравнении (40) $\Delta E_7(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) < 0$, $\Delta q_7(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) > 0$, следовательно, коэффициент Бренстеда $\alpha_7 > 0$.

Из уравнений (37) и (40) находим

$$\begin{aligned} \alpha_7 \Delta q_7(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) &= \\ &= \Delta \left(\Delta_f H_{A^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) \right) + \Delta \left(\Delta_f H_{B^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) \right). \end{aligned} \quad (41)$$

Вычитая уравнение (41) из (39), получаем

$$(1 - \alpha_7) \Delta q_7(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = -2\Delta \left(\Delta_f H_{B^*}^\circ(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) \right). \quad (42)$$

Складывая уравнения (28), (39) и (41), приходим к уравнению

$$\begin{aligned} (1 + \alpha_5) \Delta q_5(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) + \\ + 2(1 + \alpha_6) \Delta q_6(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) + 2\alpha_7 \Delta q_7(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = 0. \end{aligned} \quad (43)$$

Как видно из уравнения (43), в нем содержатся только коэффициенты Бренстеда и приращения теплот стадий каталитической реакции. При этом приращения теплот стадий каталитической реакции являются функциями только от концентраций адсорбированных веществ A^* и B^* без каких-либо ограничений на них, кроме непрерывности. Рассматривая уравнение (43) совместно с уравнением баланса (21), можно исключить одну из функций, но этого недостаточно, чтобы установить связь только между коэффициентами Бренстеда. Очевидно, что для этого потребуются дополнительные информация о теплотах стадий реакции. Далее рассмотрим несколько примеров.

Случай 1. Предположим, что $\Delta q_6(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = 0$, тогда из уравнений (21) и (43) мы находим связь между коэффициентами Бренстеда первой и третьей стадий реакции

$$\alpha_7 = 1 + \alpha_5. \quad (44)$$

Интересно отметить, что уравнение (44) эквивалентно уравнению (15) с учетом знака коэффициентов α_5 и α_7 .

Случай 2. Если предположить, что $\Delta q_5(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = 0$, то из уравнений (21) и (43) найдем связь между коэффициентами Бренстеда (VI) и (VII) стадий реакции

$$\alpha_7 = 1 + \alpha_6. \quad (45)$$

Случай 3. Если предположить, что $\Delta q_5(\theta_{A^*}, \theta_{B^*}) = 2\Delta q_6(\theta_{A^*}, \theta_{B^*})$, то из уравнений (21) и (43) найдем связь между коэффициентами Бренстеда всех трех стадий каталитической реакции

$$\alpha_7 = 1 + (\alpha_5 + \alpha_6)/2. \quad (46)$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Каталитический цикл является одним из основополагающих принципов катализа. Теоретически катализатор остается неизменным в стационарном состоянии, но это может быть не так в нестационарном состоянии, когда каталитический цикл не завершен. Идея о влиянии реакционной среды на катализатор получила убедительное подтверждение в многочисленных экспериментальных исследованиях. Катализатор и реакционная среда рассматриваются как единая система, в которой катализатор может изменять свою структуру, химический состав и каталитические свойства по мере приближения реакции к стационарному состоянию. Разнообразие явлений, происходящих с катализатором в реагирующей системе, чрезвычайно велико. В представленных результатах рассматривались термодинамические аспекты воздействия реакционной среды на катализатор в рамках простейших схем каталитических реакций, которые допускали лишь изменения энергий активации стадий реакции. Для описания этих изменений использовалось соотношение Бренстеда–Эванса–Поляни, устанавливающее взаимосвязь между изменением энергии активации реакции и теплотой реакции. При этом какие-либо ограничения на функцию, описывающую зависимость приращения теплоты реакции от степени покрытия поверхности катализатора адсорбированными веществами, не накладывались. Предположение о постоянстве стандартных энтальпий образования активированных комплексов каталитической реакции, протекающей по двухстадийной схеме (механизм Или–Ридеала), позволило установить взаимосвязь между коэффициентами Бренстеда этих стадий. Для трехстадийной схемы (механизм Ленгмюра–Хиншелвуда) в отсутствие информации о теплотах стадий каталитической реакции установить взаимосвязь между коэффициентами Бренстеда этих стадий в общем виде не удастся. В этом случае возможно лишь получить уравнение баланса, содержащее коэффициенты Бренстеда и приращения теплот стадий каталитической реакции, на основе которого были проанализированы некоторые частные случаи.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390010-7).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boudar M. / In: Handbook of Heterogeneous Catalysis. Eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim, 1977. P. 1.
2. Taylor H.S. // Proc. Roy. Soc. A (London). 1925. V. 108. P. 105.
3. Боресков Г.К. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 5.
4. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.
5. Somorjai G.A. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1994. V. 45. P. 721.
6. Marin G.B., Galvita V.V., Yablonsky G.S. // J. Catal. 2021. V. 404. P. 745.
7. Темкин М.И. // Журн. физ. химии. 1957. Т. 31. С. 3.
8. Боресков Г.К., Веньяминов С.А., Сазонова Н.Н., Панкратьев Ю.Д., Пятаева А.Н. // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. С. 1442.
9. Panov G.I., Parfenov M.V., Parmon V.N. // Catal. Rev. Sci. Eng. 2015. V. 57. P. 436.
10. Logadottir A., Rod T.H., Nørskov J.K., Hammer B., Dahl S., Jacobsen C.J.H. // J. Catal. 2001. V. 197. P. 229.
11. Nørskov J.K., Bligaard T., Logadottir A., Bahn S., Hansen L.B., Bollinger M., Benggaard H., Hammer B., Sljivancanin Z., Mavrikakis M., Dahl Y., Xu S., Jacobsen C.J.H. // J. Catal. 2002. V. 209. P. 275.
12. Cheng J., Hu P., Ellis P., French S., Kelly G., Lok C.M. // J. Phys. Chem. C (Letter). 2008. V. 112. P. 1308.
13. Dumesic J.A., Huber G.W., Boudar M. / In: Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2nd Ed. Eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, WIL-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2008. P. 1445.
14. Brønsted J.N., Pedersen Kai. // Zeitschrift für Physikalische Chemie. 1924. Bd. 108 (Helf 3, 4). P. 185.
15. Pallassana V., Neurock M. // J. Catal. 2000. V. 191. P. 301.
16. Liu Z.P., Hu P.J. // J. Chem. Phys. 2001. V. 114. P. 8244.
17. Веньяминов С.А., Боресков Г.К. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 2. С. 389.
18. Веньяминов С.А., Сазонова Н.Н., Баранник Г.Б., Панкратьев Ю.Д. // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 854.
19. Боресков Г.К., Веньяминов С.А., Сазонова Н.Н., Панкратьев Ю.Д. // Докл. АН СССР. 1971. Т. 196. № 3. С. 621.
20. Щукин В.П., Веньяминов С.А., Боресков Г.К. // Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. С. 621.
21. Боресков Г.К., Веньяминов С.А., Сазонова И.И., Герасев А.П., Матрос Ю.Ш. // Материалы II Всесоюзной конференции "Нестационарные процессы в катализе". Новосибирск. 1983. Ч. 1. С. 181.
22. Колебания и бегущие волны в химических системах. Ред. Филд Р., Бургер. М. М.: Мир, 1988. 720 с.
23. Яблонский Г.С., Быков В.И., Елохин В.И. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа. Новосибирск: Наука, 1984. 223 с.
24. Yablonskii G.S., Vykov V.I., Gorban A.N., Elokhin V.I. Kinetic Models of Catalytic Reactions, in series, Comprehensive Chemical Kinetics. V. 32. Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo: Elsevier, 1991, 392 pp.
25. Синев М.Ю. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. С. 450.
26. Пармон В.Н. Термодинамика неравновесных процессов для химиков. С приложением к химической кинетике, катализу, материаловедению и биологии. Долгопрудный: Издательский дом "Интеллект". 2015. 472 с.
27. Ertl G. / In: Handbook of Heterogeneous Catalysis, 2nd Ed. Eds. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, WIL-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2008. P. 1462.
28. Frumkin A. HYPERLINK "http://www.elch.chem.msu.ru/cgi-bin/getpdf.cgi?pdf=zpc1932.pdf" \t "pdf-window" // Z. Phys. Chem. (A). 1932. V. 160. P. 116.
29. Боресков Г.К. // Журн. физ. химии. 1945. Т. 19. С. 92.

Relationship Between the Brönsted Coefficients of the Steps of a Heterogeneous Catalytic Reaction

A. P. Gerasev*

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,
Lavrentiev Ave., 5 (Prospekt Akademika Lavrentieva, 5), Novosibirsk, 630090 Russia

*e-mail: a.gerasev@ngs.ru

The thermodynamics of the catalytic cycle under the influence of the reaction medium on the catalyst is considered. The change in the activation energy of the reaction depending on the change in the heat of the reaction step was described by the Brönsted-Evans-Polyani correlation. For a two-stage scheme of the catalytic reaction (the nonlinear Eley-Rideal mechanism), the relationship of the Brönsted coefficients of the steps of the catalytic reaction is shown. For the three-stage scheme of the catalytic reaction (the nonlinear Langmuir-Hinshelwood mechanism), a balance equation containing the Brönsted coefficients and the increments of the heats of the steps of the catalytic reaction was obtained, on the basis of which some special cases were analyzed.

Keywords: catalysis, effect of the reaction medium, activation energy, Brönsted coefficients