

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ СОГЛАСОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ

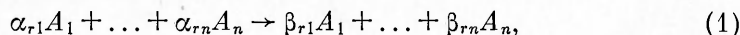
А. Н. Горбань, Е. М. Миркес, А. Н. Бочаров, В. И. Быков
(Красноярск)

Хорошо известно [1—4], что константы скорости различных элементарных реакций часто являются зависимыми: между ними существуют соотношения, даваемые принципом детального равновесия [1—5] при наличии микрообратимости и его обобщениями [5—8] — при ее отсутствии (например, в магнитных полях, при макроскопических вращениях и др.). Тем не менее на практике для сложных схем превращений проверка согласованности кинетических констант связана с определенными техническими трудностями.

Особенно остро вопрос о согласовании констант встает в связи с созданием банков кинетических данных, рассчитанных на массового пользователя [9—11]. Здесь нельзя ни уклониться от его решения, ни анализировать каждую многостадийную реакцию отдельно, полностью перекладывая на пользователя поиск средств для такого анализа. Поэтому необходимы анализ способов согласования констант и условий, когда оно может нарушаться, а также разработка соответствующих алгоритмов и программ.

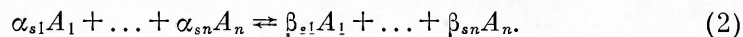
Соотношения между константами

Для описания сложной химической реакции необходимо задать список веществ и механизм реакции — список составляющих ее элементарных реакций. Обозначим вещества A_1, \dots, A_n . Элементарная реакция задается своим стехиометрическим уравнением



где r — номер элементарной реакции; стехиометрические коэффициенты α_{ri}, β_{ri} — неотрицательные целые числа.

В (1) выбрана такая форма записи, когда прямым и обратным элементарным реакциям сопоставляются разные номера. Это удобно для рассмотрения систем в отсутствие микрообратимости. При другой форме записи прямая и обратная реакция объединяются под одним номером s :



С каждой элементарной реакцией связывается неотрицательная интенсивная [12] величина w_r — скорость реакции. Уравнения химической кинетики, например для однородной закрытой химической системы, имеют вид

$$\dot{N} = V \sum_r \gamma_r w_r. \quad (3)$$

Здесь γ_r — стехиометрический вектор r -й реакции ($\gamma_{ri} = \beta_{ri} - \alpha_{ri}$); V — объем системы; N — вектор состава; N_i — количество A_i (моль).

Для попарной записи элементарных реакций (2) вводится величина $w_s = w_s^+ - w_s^-$, где верхними индексами $+$, $-$ отмечены величины, относящиеся к прямой и обратной элементарной реакции соответственно. Вид уравнений аналогичен (3) с заменой индексов r на s . Для гетерогенных и неоднородных систем вид уравнений приведен в [4—6]. Важно подчеркнуть следующее: хотя скорость реакции чаще всего вычисляется с помощью уравнений для закрытых перемешанных систем, сами величины w_r в каждой точке пространства определяются состоянием среды в этой точке. Эти функции состояния не меняются при открывании системы и в результате соотношения между ними также должны сохраняться.

Построение значений w_r , как функций от других интенсивных величин (температуры T и концентраций c_i или химических потенциалов μ_i) может проводиться двумя путями. Их результаты необязательно различны, но от выбора пути в значительной степени зависят способы согласования.

На пути, идущем от кинетического закона (чаще всего закона действия масс — ЗДМ), начинают с выписывания зависимостей $w_r(c, T)$, включающих набор параметров — «констант». Далее на эти параметры накладывают условия согласованности. Если же идти от термодинамики, то можно сразу выписать широкий класс согласованных зависимостей, которые могут быть далее конкретизированы. Для ЗДМ полагают

$$w_r = k_r(T) \prod_i c_i^{\alpha_{ri}}, \quad (4)$$

где c_i — концентрация A_i .

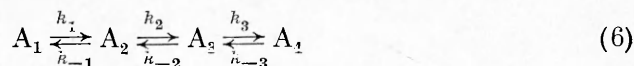
В этом случае принцип детального равновесия допускает такую формулировку: при любом T существует такая точка c^* с положительными координатами $c_i^* > 0$, что в ней каждая прямая реакция уравнивается своей обратной

$$w_s^+(T, c^*) = w_s^-(T, c^*) \quad (5)$$

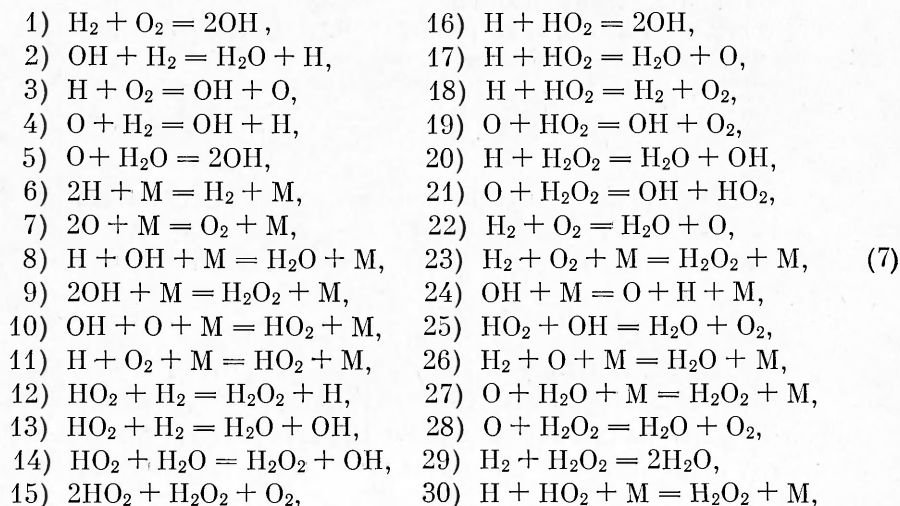
для всех s (здесь удобнее запись (2) с попарным объединением реакций; если в (1) нет каких-либо обратимых реакций для перехода к (2), их можно дописать с нулевыми константами). Это влечет ряд важных динамических следствий, в частности; всякая точка равновесия является точкой детального равновесия [3, 4].

Условия существования точки c^* можно записать как линейные соотношения между логарифмами констант, достаточно прологарифмировать и выписать условия разрешимости полученной системы линейных уравнений относительно $\ln c^*$ [4, 6].

Далее будут использоваться 2 примера: простейший обратимый цикл



и максимальный механизм реакции горения смеси $H_2 + O_2$:



где M — третья частица. Цикл (6) детально исследовался как модель изомеризации бутенов [13]. Константы для максимального механизма (7) собраны в [14—16].

Для системы (6) условия существования точки детального равновесия c^* приобретают вид

$$\ln k_1 + \ln k_2 + \ln k_3 = \ln k_{-1} + \ln k_{-2} + \ln k_{-3} \quad (8)$$

или $k_1 k_2 k_3 = k_{-1} k_{-2} k_{-3}$.

Для механизма (7) аналогично (8) имеет 24 соотношения (24 = 30 реакций — 6 независимых = 30 реакций — (8 веществ — 2 линейных баланса)):

$$\begin{aligned}
 K_{p1} &= K_{p3}K_{p4}, & K_{p2}K_{p5} &= K_{p4}, & K_{p4}K_{p6} &= K_{p3}K_{p7}, & K_{p12} &= K_{p2}K_{p14}, \\
 K_{p3}K_{p4}K_{p9} &= K_{p2}K_{p11}K_{p14}, & K_{p11} &= K_{p3}K_{p10}, & K_{p13}K_{p11} &= K_{p2}K_{p3}^2K_{p7}, \\
 K_{p15}K_{p11}K_{p4} &= K_{p2}K_{p11}K_{p7}K_{p3}, & K_{p16}K_{p11} &= K_{p3}^2K_{p7}, & K_{p24}K_{p3}K_{p7} &= 1, \\
 K_{p21}K_{p14}K_{p2} &= K_{p4}, & K_{p17}K_{p11}K_{p4} &= K_{p2}K_{p3}^2K_{p7}, & K_{p19}K_{p11} &= K_{p3}\sqrt{K_{p7}}, \\
 K_{p20}K_{p14}K_{p11} &= K_{p3}^2K_{p7}, & K_{p18}K_{p11}K_{p4} &= K_{p3}K_{p7}, & K_{p22} &= K_{p2}K_{p3}, & (9) \\
 K_{p23} &= K_{p14}K_{p11}K_{p2}\sqrt{K_{p7}}, & K_{p25}K_{p11}K_{p4} &= K_{p2}K_{p3}K_{p7}, & K_{p26} &= K_{p2}K_{p3}K_{p7}, \\
 K_{p27}K_{p3} &= K_{p14}K_{p11}, & K_{p28}K_{p14}K_{p11} &= K_{p3}K_{p7}, & K_{p30}K_{p4} &= K_{p2}K_{p14}K_{p3}K_{p7}, \\
 & & K_{p29}K_{p11}K_{p14} &= K_{p2}K_{p3}^2K_{p7}.
 \end{aligned}$$

На пути, идущем от термодинамики, сразу представляют w_r в специальном виде [5, 6, 17, 18]

$$w_r = \varphi_r \exp\left(\sum_i \alpha_{ri} \mu_i / RT\right), \quad (10)$$

где φ_r — новая неотрицательная интенсивная величина. Представление скорости элементарной реакции с помощью новой величины и химических потенциалов μ_i не вносит почти никаких ограничений, кроме того, что из-за логарифмической особенности μ_i при $c_i \rightarrow 0$ и $\alpha_{ri} \neq 0$ экспонента в (10), а с ней и w_r стремятся к нулю (скорость расходования вещества стремится к нулю при уменьшении до нуля его концентрации).

Принцип детального равновесия в таком случае приобретает вид тождества:

$$\varphi_s^+ = \varphi_s^- (= \varphi_s). \quad (11)$$

При наличии микрообратимости это тождество предполагается выполненным во всех состояниях.

Достоинство этого подхода — его автоматическое перенесение на неидеальные системы, когда идеальным выражением для химических потенциалов

$$\mu_i = RT \ln c_i + \mu_{i0} \quad (12)$$

пользоваться уже нельзя и ЗДМ не может быть верным. Недостатком (скорее — неполнотой) является отсутствие правил построения для функций $\varphi_r(T, c)$ или $\varphi_r(T, \mu)$.

Предполагая, что φ_r есть функция только одной переменной — T , и учитывая принцип детального равновесия в форме (11), приходим к кинетическому закону Марселена — де Донде [19—20]:

$$w_s = w_s^+ - w_s^- = \varphi_s(T) \left[\exp\left(\sum_i \alpha_{ri} \mu_i / RT\right) - \exp\left(\sum_i \beta_{ri} \mu_i / RT\right) \right]. \quad (13)$$

Однако такое упрощение оказывается уже нереалистичным и противоречит выражениям, получаемым для ряда неидеальных систем в теории абсолютных скоростей реакций [19—21] (конечно, ни (10), ни (11) не могут противоречить этой теории). В общем случае φ_r должны зависеть от c (или μ).

Существует промежуточный подход, когда скорости прямых реакций определяются по ЗДМ (4), а для обратных принимается

$$w_s^- = w_s^+ \exp\left(\sum_i \gamma_{si} \mu_i / RT\right) = w_s^+ \exp(A_s / RT), \quad (14)$$

$A_s = \sum_i \gamma_{si} \mu_i$ — средство [22]. Он может в принципе непротиворечиво использоваться и для идеальных, и для неидеальных систем, хотя в последнем случае трудно обосновать применение ЗДМ для прямых реакций,

так как для обратных он выполняться не будет. Запись (14) содержит в себе принцип детального равновесия (11), а использование ЗДМ для прямых реакций может рассматриваться как способ конструирования Φ_s .

Для идеальных систем (14) представляет собой равенство

$$k_s^+ / k_s^- = K_{ps}, \quad (15)$$

где слева стоит отношение кинетических констант, а справа — вычисленная на основании термодинамических данных константа равновесия. В отсутствие микрообратимости для многостадийных реакций равенство (15) может, очевидно, нарушаться: останется безусловно верным лишь условие, что точка термодинамического равновесия является неподвижной для уравнений кинетики и правая часть (3) обращается для нее в нуль.

В отсутствие микрообратимости, когда уже нельзя пользоваться детальным равновесием (например, в магнитных полях) условия согласования между кинетическими параметрами имеют более общий вид [8]. Они получены из микроскопического условия унитарности (сохранения полной вероятности) и представляют собой равенства между различными комбинациями кинетических множителей Φ_r . Таких следствий может быть много: от нарушения единственности равновесия до автоколебаний.

Чтобы продемонстрировать качественные последствия, к которым уже в простейших случаях может привести несогласованность констант скорости, рассмотрим механизм реакции (6), протекающей в закрытой системе. При наличии в этой системе детального равновесия, налагающего на константы ограничения (8), точка равновесия является устойчивым узлом, приближение к равновесию происходит без затухающих колебаний.

Запишем стандартным образом уравнения (3) для системы (6) в изотермических условиях и решим задачу на собственные числа для данной системы. Получим (не используя согласования (8))

$$2\lambda_{+,-} = - \sum_r k_r \pm \sqrt{D}, \quad (16)$$

$$D = \left(\sum_r k_r \right)^2 - 4(k_3 - k_{-1})(k_1 - k_{-2}) - 4(k_1 + k_3 + k_{-3})(k_2 + k_{-2} + k_{-1}). \quad (17)$$

Равновесие системы устойчиво при любых k_r , так как $D \leq \left(\sum_r k_r \right)^2$. Однако требование, чтобы оно являлось узлом, выполняется только при $D \geq 0$, в противном случае равновесие — устойчивый фокус. Из условия (8) следует, что $D \geq 0$, однако даже малые нарушения (8) могут привести к изменению знака неравенства на противоположный: $D < 0$. Чтобы проиллюстрировать взаимное расположение области $D \geq 0$ и многообразия согласованных наборов констант, положим $k_1 = k_2 = \nu$, $k_3 = k_{-2} = \mu$, $k_1 = k_{-3} = \tau$. После подстановки новых переменных в выражение дискриминанта (17) получаем $D = 4(\tau - \mu)(\nu - \mu)$, а вместо (8) $\tau = \nu$. На рис. 1 изображено сечение областей постоянства знака D и многообразия согласованности плоскостью $\mu = \mu_0$. Легко заметить, что в сколь угодно

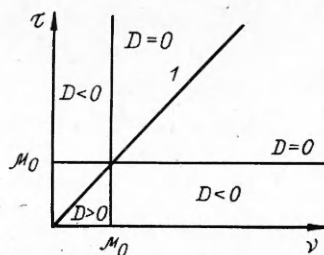


Рис. 1. Сечение многообразия согласованности для примера (6) плоскостью $\mu = \mu_0$.
1 — условие согласования.

малой окрестности точки $\tau = \mu_0 = \nu$ существуют точки, отвечающие наборам констант с равновесиями типа фокус.

Из рассмотрения этого примера можно сделать вывод, что даже небольшое отклонение исследуемого набора констант скорости элементарных реакций от многообразия согласуемости может привести к ложным качественным эффектам. Другие примеры такого сорта можно найти в [23].

Согласование кинетических и термодинамических данных

Данные, используемые при построении кинетических моделей, можно разделить на две большие группы: термодинамические и собственно кинетические. И те и другие получаются различными способами — от прямого эксперимента до полуэмпирических или теоретических расчетов. Проблему согласования можно рассматривать и как внутреннюю для каждой группы данных, и как вопрос о согласованности кинетических данных с термодинамическими.

Условие внутренней согласованности кинетических данных позволяет, в частности, сузить произвол в определении констант. Рассмотрим пример систем ЗДМ с аррениусовской зависимостью констант скорости от температуры

$$k_s^\pm(T) = A_s^\pm T^{\gamma_s^\pm} \exp(-E_s^\pm/RT). \quad (18)$$

В качестве основы для согласования используем принцип детального равновесия (в предположении микрообратимости). Условия согласования для каждого механизма реакции записываются как системы линейных однородных уравнений относительно k_s^\pm , которые должны выполняться при любом T [4, 6] (например, тождества (8), (9)).

Основные этапы алгоритма согласования состоят в следующем. В соответствии с принципом детального равновесия должна существовать такая точка c^* , что выполняется (5). С учетом (4), (5) можно записать

$$k_r^+ \prod_i c_i^{\alpha_{ri}} = k_r^- \prod_i c_i^{\beta_{ri}}. \quad (19)$$

Логарифмируя данное выражение, с учетом (15) получим

$$\ln K_{pr} = \sum_i (\beta_{ri} - \alpha_{ri}) \ln c_i^*$$

или в матричной форме

$$\ln K_p = \Gamma \ln c^*, \quad (20)$$

где Γ — стехиометрическая матрица. Поскольку пока c^* пробегает множество положительных векторов, $\ln c^*$ пробегает все n -мерное пространство, единственное ограничение на K_p , вытекающее из принципа детального равновесия, есть

$$\ln K_p \in \text{Im } \Gamma. \quad (21)$$

Чтобы выписать ограничения (21) в явном виде, необходимо найти все линейно-независимые решения системы уравнений

$$y\Gamma = 0 \quad (22)$$

(y — вектор-строка). Пусть y^1, \dots, y^q — решения (22), тогда ограничения (21) имеют вид

$$y^j \ln K_p = 0, \quad j = \overline{1, q}. \quad (23)$$

Для зависимостей Аррениуса (18) уравнения (23) сводятся к трем системам линейных однородных уравнений: относительно $\{E_s^\pm\}$, $\{\gamma_s^\pm\}$ и $\{\ln A_s^\pm\}$. Эти системы определяют линейные подпространства в простран-

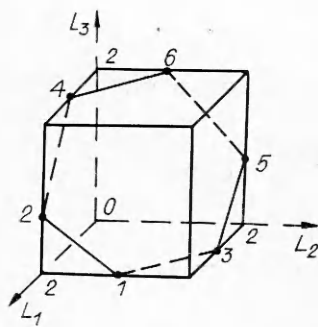


Рис. 2. Многогранник согласованности для механизма (6).

ствах с координатами $\{E_s^\pm\}$, $\{l_s^\pm\}$ и $\{A_s^\pm\}$. Обозначим эти подпространства через W_E , W_l и $W_{l,A}$ соответственно.

Параметры E_s^\pm , l_s^\pm , A_s^\pm задаются всегда с некоторой ошибкой в виде интеграла. В соответствии с этим векторы параметров E , l , A принадлежат многомерным интервалам — прямоугольным параллелепипедам. Не все точки этих интервалов удовлетворяют ограничениям, а только те, что лежат в их пересечениях с W_E , W_l или $W_{l,A}$ соответственно. Эти пересечения представляют собой многогранники согласованности кинетических параметров.

Задача внутреннего согласования (самосо согласования) кинетических данных состоит в описании многогранников согласованности. Простейший путь — поиск всех его вершин.

Рассмотрим реакцию (6). Условия согласования (8) перепишем в виде $\ln K_{p1} + \ln K_{p2} + \ln K_{p3} = 0$. Пусть каждая из констант равновесия локализована в интервале $\ln K_{p_i} \in [-1, 1]$. Сделаем преобразования координат $L_i = \ln K_{p_i} + 1$. В этих координатах многогранник согласованности описывается системой неравенств $L_i \geq 0$, $L_i \leq 2$ и уравнением $L_1 + L_2 + L_3 = 3$. Это станет задачей линейного программирования, если добавить целевую функцию. Поиск первой вершины осуществим симплекс-методом с введением фиктивного базиса и целевой функции $L'_1 + L'_2 + L'_3 \rightarrow \min$. После определения первой вершины (2, 1, 0) поиск остальных осуществляется перебором всех допустимых (в смысле симплекс-метода) замен. Эта процедура оборвется через конечное число шагов, так как многогранник имеет конечное множество вершин (рис. 2): (2, 1, 0), (2, 0, 1), (0, 2, 1), (1, 2, 0), (1, 0, 2), (0, 1, 2). После перехода к координатам $\ln K_{p_i} = L_i - 1$ получаем вершины исходного многогранника.

Полный список вершин многогранника согласованности может быть громоздким и неудобным для использования, проще и привычнее работать с точками или интервалами (даже многомерными). Поэтому кроме поиска многогранника согласованности желательно указывать некоторый набор констант, лежащий внутри его (например, центр тяжести единичных масс, сосредоточенных в вершинах), а также описанный вокруг многогранника интервал. Последний по описанию вершин строится легко — достаточно найти максимум и минимум каждой координаты на множестве вершин. Произведение этих интервалов (от максимума до минимума) и будет искомым многомерным интервалом.

В рассмотренном ранее примере центром тяжести многогранника, записанного в координатах $\ln K_p$, будет точка (0, 0, 0), а описанный вокруг многогранника интервал совпадает с начальным.

Взаимное согласование термодинамических и кинетических данных тоже может быть описано как построение многогранника согласованности. Уравнения для ЗДМ здесь просты:

$$\ln k_s^+ - k_s^- = \ln K_s, \quad (24)$$

где K_s — константа равновесия, вычисленная на основании термодинамики.

Выбирается некоторый базис реакций, и для него константы равновесия задаются интервалом. Остальные константы равновесия однозначно выражаются через базисные. При этом, если выполнено (24), то кинетические константы уже согласованы, дополнительные проверки не нужны.

Пусть для определенности базисные реакции имеют номера 1, ..., q

и заданы интервалы ($s = \overline{1, q}$)

$$\begin{aligned} K_s^0 - \Delta_s &\leq K_s \leq K_s^0 + \Delta_s, \\ k_s^{0\pm} - \Delta_s^\pm &\leq k_s^\pm \leq k_s^{0\pm} + \Delta_s^\pm. \end{aligned} \quad (25)$$

Многогранник, задаваемый уравнениями (24), неравенствами (25) и термодинамическими выражениями $K_s (s > q)$ через K_1, \dots, K_q , можно назвать многогранником взаимно согласованных термодинамических и кинетических данных. Одна из важных задач обработки данных — поиск вершин этого многогранника. Важны варианты сокращенного представления ответа — описанный интервал и внутренняя точка для этого многогранника.

Итак, в результате рассмотрения вопросов согласования данных появились новые объекты — многогранники согласованности. Их описание должно быть составной частью всех банков кинетических (а точнее, термодинамико-кинетических) данных. Важный вопрос: хранить ли данные уже в согласованном виде или согласовывать их при выдаче, каждый раз заново? Здесь есть важное отличие от чисто термодинамических данных: согласованность кинетических параметров зависит от механизма реакции (списка стадий). Кроме того, возможно существование несогласуемых, но в определенном смысле правильных данных (об этом ниже). Поэтому полагаем, что согласование должно производиться при выдаче данных на уровне сервиса и банки данных должны содержать соответствующие сервисные программы. Накапливать же базы кинетических данных лучше в «сыром», несогласованном виде.

Проблема несогласуемости данных

Приведем некоторые результаты анализа проблемы согласования кинетических констант для конкретной системы (7). Приняв за базисные константы A_{ps} , соответствующие (20) и номерам элементарных реакций из (7) 2, 3, 4, 7, 11, 14, используя соотношения (9) и кинетические данные из [16], рассчитали остальные A_{ps} , $s = 1, \dots, 30$; $s \neq 2, 3, 4, 7, 11, 14$. Часть полученных результатов приведена в таблице. Сравнение рассчитанных и литературных данных свидетельствует о том, что при $s = 1, 5, 9, 26$ интервалы изменения констант, полученные по формулам (9), и табличные [16] имеют непустое пересечение, а при $s = 8, 15, 20, 30$ они не пересекаются, что говорит об отсутствии самосогласуемости части кинетических данных, приведенных в [16].

Традиционный подход к использованию термодинамических данных при формировании кинетических моделей состоит в том, что для всех s константу скорости обратной элементарной реакции k_s^- выражают через k_s^+ и константу равновесия K_s . При этом теряется половина кинетических данных — весь массив k_s^- не используется, а ведь эти параметры

Номер реакции	A_{ps}	
	[16], табл. 4	из условия согласования
1	2,97—337,5	13—39,4
5	7,5—16	4,94—25
9	$6,4 \cdot 10^{-6}$ — $8,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$ — $2,4 \cdot 10^{-4}$
8	$0,3 \cdot 10^4$ — 10^4	0,25—3,1
15	13—40	$5 \cdot 10^{-6}$ — $3 \cdot 10^{-3}$
20	4,66—16,25	$2 \cdot 10^{-4}$ —0,083
26	10^{-7} — 10^{-5}	$3,4 \cdot 10^{-8}$ — $1 \cdot 10^{-6}$
30	$3,2 \cdot 10^{-5}$ — $6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-8}$ — $2 \cdot 10^{-6}$

могли быть найдены в независимых экспериментах. При таком подходе может быть, в частности, утеряно важное явление несогласуемости данных в рамках принятых модельных представлений.

Примеры отличия k_s^+/k_s^- от K_s для экспериментально определенных констант хорошо известны [24, 25]. Причин может быть много: неучет некоторых промежуточных веществ и быстрых реакций, значительные нарушения максвелл-большцмановского распределения молекул по скоростям и др. Фиксация несогласуемости констант — важная информация о системе (в предположении о добротности исходных данных).

Процедуры согласования позволяют не только сократить произвол в исходных данных и построить физически корректную кинетическую модель, но и выявить случаи несогласуемости. Решение же вопроса о том, результатом чего является эта несогласуемость — физико-химических особенностей системы или неточностью в оценке погрешности методов, использованных при получении констант, должно приниматься в каждом конкретном случае из дополнительных соображений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лифшиц Е. М., Питаевский А. П. Физическая кинетика.— М.: Наука, 1980.
2. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики.— М.: Мир, 1984.
3. Вольперт А. И., Худяев С. И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики.— М.: Наука, 1975.
4. Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. Н. Кинетические модели каталитических реакций.— Новосибирск: Наука, 1983.
5. Горбань А. Н. Обход равновесия. Уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ.— Новосибирск: Наука, 1984.
6. Горбань А. Н., Быков В. И., Яблонский Г. С. Очерки о химической релаксации.— Новосибирск: Наука, 1986.
7. Stuckelberg E. C. G. *Helv. Phys. Acta*, 1964, 37, 521.
8. Горбань А. Н. // Термодинамика необратимых процессов.— М.: Наука, 1987.
9. Бабкин В. С., Бабушок В. И., Дробышев Ю. П. и др. Автоматизированный банк кинетической информации/СО АН СССР. ВЦ.— Препр.— Новосибирск, 1987.
10. Кондратьев В. И., Поройкова А. И., Денисов Е. Т. // Горение и взрыв.— М.: Наука, 1972.
11. Варакин В. П., Громов В. Г., Лосев С. А. и др. Научно-исследовательская информационная система автоматизированного обеспечения физико-химической газодинамики «Авогадро». Деп. в ВИНТИ, № 2510-85.
12. Темкин М. И. Теоретические вопросы кинетики каталитических реакций // Материалы Междунар. симп. по кинетике каталитических реакций, Москва: ИОХ АН СССР, 1982.— Черноголовка, 1984.
13. Уэй Дж., Претер Ч. // Катализ. Полуфункциональные катализаторы и сложные реакции.— М.: Мир, 1965.
14. Головичев В. И., Димитров В. И. *ФГВ*, 1972, 8, 1, 129.
15. Dimitrov V. I. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1977, 7, 1, 81.
16. Димитров В. И. Простая кинетика.— Новосибирск: Наука, 1982.
17. Бахарева И. Ф. Нелинейная неравновесная термодинамика.— Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1976.
18. Давтян О. К. Кинетика и катализ химических и электродных процессов.— Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1984.
19. Van Pysselberg P. *J. Chem. Phys.*, 1958, 29, 3, 640.
20. Feinberg M. *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 1972, 46, 1, 1.
21. Акрамов Т. А., Быков В. И., Яблонский Г. С. // Математические проблемы химии.— Новосибирск: ВЦ СО АН СССР, 1975.
22. Де Донде Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория сродства.— М.: Металлургия, 1984.
23. Othmer H. G. *Chem. Eng. Sci.*, 1976, 36, 9, 993.
24. Benson S. W., Cruickshank F. B., Shaw R. *Intern. J. Chem. Kinetics*, 1969, 1, 1, 29.
25. Алексеев Б. В. Математическая кинетика реагирующих газов.— М.: Наука, 1982.

Поступила в редакцию 3/XI 1987,
после доработки — 22/VII 1988