

Линейные логарифмические законы сохранения в каталитических реакциях

© Алексеев^{1*} Борис Васильевич, Кольцов²⁺ Николай Иванович

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений. Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова. Московский пр., 15. г. Чебоксары, 428015. Чувашская республика. Россия. Тел.: +7 (835) 245-24-68. E-mail: ¹⁾ a402539@yandex.ru ; ²⁾ koltsovni@mail.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: каталитические реакции, линейные логарифмические законы сохранения.

Аннотация

Автономные (не зависящие от времени) законы сохранения химических реакций – это выражения, связывающие нестационарные концентрации реагентов со стехиометрией и кинетическими параметрами реакций. Законы сохранения делятся на линейные стехиометрические и кинетические. Стехиометрические законы сохранения формируются только на основе стехиометрии реакций и не зависят от вида кинетического закона составляющих эти реакции стадий. Кинетические законы сохранения делятся на линейные и нелинейные и их вид определяется структурой стадийной схемы реакции. В закрытом реакторе идеального смешения для конкретной реакции всегда выполняется хотя бы один линейный стехиометрический закон сохранения. Число кинетических законов сохранения не известно, хотя отдельные их виды найдены для некоторых классов реакций. Среди кинетических законов сохранения особое место занимают линейные логарифмические законы сохранения (ЛЛЗС), которые представляют собой линейную комбинацию логарифмов концентраций промежуточных веществ, вследствие чего такие законы можно отнести к линейным законам сохранения. С другой стороны, эти ЛЛЗС нелинейны, поскольку представляют собой сумму нелинейных функций – логарифмов концентраций. К тому же, потенцируя ЛЛЗС, получаем другой нелинейный закон сохранения в виде произведения концентраций, возведенных в некоторые вещественные степени. В связи с этим в данной статье приводится подход для установления ЛЛЗС каталитических реакций, протекающих в закрытом изотермическом безградиентном реакторе при избытке основных веществ (в квазистационарном по основным веществам режиме). В данном подходе вводится ранг $R \pm$ матрицы приращений (набора строк, состоящих из приращений числа молекул каждого промежуточного вещества в соответствующей стадии). Для левой части каждой стадии вводится понятие «комплекса», в виде произведения концентраций промежуточных веществ в степенях их стехиометрических коэффициентов. Ранг $R \pm$ является «рангом по сдвинутым комплексам», поскольку первоначальные комплексы левых частей стадий «сдвигаются» (показатель одной из степеней увеличивается на единицу). Этот ранг равен максимальному числу линейно-независимых строк матрицы приращений, среди которых нет строк с левыми частями, отличающимися заменой одной молекулы какого-либо промежуточного вещества на одну молекулу другого промежуточного вещества. В данной статье установлено, что число различных ЛЛЗС равно $n - R \pm$, то есть равно разности между числом промежуточных веществ и рангом по сдвинутым комплексам. Получена также система уравнений для определения коэффициентов этих ЛЛЗС. В статье проиллюстрирована применимость подхода для установления ЛЛЗС бимолекулярных реакций, протекающих в закрытом изотермическом безградиентном реакторе.

Выходные данные для цитирования русскоязычной версии статьи:

Алексеев Б.В., Кольцов Н.И. Линейные логарифмические законы сохранения в каталитических реакциях. *Бутлеровские сообщения*. 2022. Т.72. №11. С.24-29. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-72-11-24

или

Boris V. Alekseev, Nikolay I. Koltsov. Linear logarithmic conservation laws in catalytic reactions. *Butlerov Communications*. 2022. Vol.72. No.11. P.24-29. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/22-72-11-24. (Russian)