

**М.З. Зейналов, У.Г. Магомедбеков, З.М. Гаджибалаева**

Ухумали Гаджиевич Магомедбеков, Зарият Маликовна Гаджибалаева (✉)

Кафедра неорганической химии, Дагестанский государственный университет, ул. М. Гаджиева 43 «а»,  
Махачкала, Республика Дагестан, Российская Федерация, 367032

E-mail: zarmal@mail.ru (✉), ukhgmag@mail.ru

### **АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ БРУТТО-УРАВНЕНИЙ, МАРШРУТОВ, СТАЦИОНАРНЫХ СКОРОСТЕЙ В ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ В КВАЗИРАВНОВЕСНОМ И КВАЗИСТАЦИОНАРНОМ ПРИБЛИЖЕНИИ**

*Понятия маршрутов, брутто-уравнений и стационарных скоростей определены применительно к химическим системам в квазистационарном приближении. В работе дается анализ возможности использования данных понятий применительно к химическим системам в квазистационарном и квазиравновесном приближении при различных соотношениях высокоактивных промежуточных реактантов и быстрых обратимых стадиях.*

**Ключевые слова:** моделирование, стационарные скорости, кинетика, брутто-уравнения, квази-стационарный, квазиравновесный

**M.Z. Zeiyinalov, U.G. Magomedbekov, Z.M. Gadzhibalaeva**

Zariyat M. Gadzhibalaeva (✉), Ukhumali G. Magomedbekov

Department of Inorganic Chemistry, Dagestan State University, M. Gadzhieva str., 43 a,  
Makhachkala, Republic of Dagestan, Russia, 367032

E-mail: zarmal@mail.ru (✉), ukhgmag@mail.ru

### **POSSIBILITY ANALYSIS OF APPLICATION OF GROSS-EQUATIONS, PATHWAYS AND STATIONARY RATES FOR CHEMICAL SYSTEMS IN QUASI-EQUILIBRIUM AND QUASI-STATIONARY APPROACH**

*Conceptions of pathways, gross-equations and stationary rates were determined for chemical systems in quasi-stationary and quasi-equilibrium approach at different VPR and fast reversible steps.*

**Key words:** modeling, stationary rates, kinetics, gross-equations, quasi-stationary, quasi-equilibrium

Понятия маршруты, брутто-уравнения и стационарные скорости сложной химической системы детально определены и истолкованы в теории стационарной кинетики применительно к реакциям, детальный механизм которых характеризуется наличием высокоактивных промежуточных реактантов (ВПр) [1-3]. Возникает вопрос о том, можно ли использовать указанные понятия при построении кинетических моделей в квазистационарном и квазиравновесном приближении одновременно.

В настоящей работе дается ответ на этот вопрос, и предлагаемый алгоритм охватывает два частных случая. Первый из них состоит в том, что детальный механизм реакции содержит ВПр, но никаких быстрых стадий в нем не имеется. Ко второму случаю относятся механизмы, характеризующиеся соотношением:

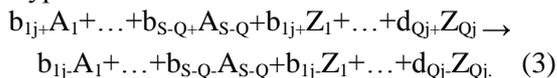
$$I \geq R_B, \quad (1)$$

где  $I$  – число базисных ВПр,  $R_B$  – число быстрых обратимых стадий. Мы также вскользь коснемся и третьего случая, когда

$$I < R_B \quad (2)$$

Первый случай. Предлагается общий алгоритм построения маршрутов, вывода брутто-уравнений и составления выражений стационарных скоростей, когда детальный механизм реакции содержит ВПР, но никаких быстрых обратимых стадий в нем не имеется.

Пусть среди  $S$  реактантов имеется  $Q$  ВПР и  $S-Q$  устойчивых реактантов (УР). Устойчивые реактанты обозначим через  $A_i$ , где  $i = 1, 2, \dots, S-Q$ , а ВПР – через  $Z_u$ ,  $u = 1, 2, \dots, Q$ . Тогда механизм реакции можно описать с помощью следующей системы уравнений:



Выражения для скоростей стадий напишем в соответствии с законом действия масс.

В случае проведения реакции в изотермических ( $T = \text{const}$ ) и изохорических ( $V = \text{const}$ ) условиях ее кинетические уравнения могут быть записаны в виде

$$dc/dt = V_y p(c, z, k); c(0) = c^0 \quad (4)$$

$$dz/dt = V_a p(c, z, k); z(0) = z^0, \quad (5)$$

где  $V_y$  – стехиометрическая матрица, отвечающая УР размером  $(S-Q) \times R$ ;  $V_a$  – стехиометрическая матрица, отвечающая ВПР размером  $Q \times R$ ;  $c(0) = c^0$  – вектор текущих (начальных) концентраций УР ( $\dim c = S-Q$ );  $z(0) = z^0$  – вектор текущих (начальных) концентраций ВПР ( $\dim z = Q$ );  $p$  – вектор скоростей стадий ( $\dim p = R$ );  $k$  – вектор констант скоростей.

Стехиометрическая матрица для всех реактантов химической системы  $V$  формируется из  $V_y$  и  $V_a$ :

$$V = (V_y/V_a)^T, \quad (6)$$

где  $T$  – знак транспонирования.

Размер этой матрицы  $S \times R$ , а ее ранг –

$$\text{rk} V \leq R. \quad (7)$$

Стехиометрическая матрица ВПР имеет ранг, который как правило меньше числа строк

$$\text{rk} V_a = I < Q. \quad (8)$$

Учитывая соотношение (8), из базисных строк матрицы  $V_a$  сформируем матрицу  $V_{a6}$  размера  $I \times R$  полного столбцового ранга (без ограничения общности примем, что эти строки являются первыми по порядку).

$\text{rk} V_{a6} = I$ ,  $\det(V_{a6} V_{a6}^T)$  отличен от нуля.

Остальные строки матрицы  $V_a$  сведем в подматрицу  $V_{a3}$  размера  $(Q-I) \times R$ . Так как  $V_{a6}$  состоит из базисных строк  $V_a$ , то строки матрицы  $V_{a3}$  можно выразить через строки матриц  $V_{a6}$  [4]:

$$V_{a3} = G_{a3} V_{a6}, \quad (9)$$

где  $G_{a3}$  – матрица линейного преобразования, имеющая в данном случае вид:

$$G_3 = V_{a3} V_{a6}^T (V_{a6} V_{a6}^T)^{-1}. \quad (10)$$

В соответствии с разбиением матрицы  $V_a$  на две подматрицы разобьем вектор  $z$  на два подвектора:

$$Z = (c I z_3)^T. \quad (11)$$

Из соотношений (5), (6) и (11) следует соотношение, связывающее

$$z_{\text{нк}} = z_{\text{нк}}^0 + G_{\text{нк}}(z_{\text{к}} - z_{\text{к}}^0). \quad (12)$$

Добавим к  $I$  строкам матрицы  $V_{a6}$  еще  $\text{rk} V - I$  линейно независимых строк, соответствующих УР и объединим их в матрицу  $V_{k3}$  размера  $(\text{rk} V - I) \times R$ . Соответственно к вектору  $z_6$  добавим вектор  $c_{k2}$ , включающий  $\text{rk} V - I$  концентраций УР. В итоге будем иметь согласованные между собой вектор  $c_{\text{к}}$  и матрицу  $V_{\text{к}}$ .

$$c_{\text{к}} = (z_6 I c_{k2})^T; V_{\text{к}} = (V_{a6} I V_{k3})^T. \quad (13)$$

Остальные  $S - \text{rk} V - Q + I$  концентраций УР объединим в вектор  $c_{\text{нк}}$ , а соответствующую ему стехиометрическую матрицу обозначим через матрицу  $V_{\text{нк}}$ . Тогда линейная связь между текущими концентрациями неключевых устойчивых и ключевых устойчивых реактантов представится в виде

$$c_{\text{нк}}^* = c_{\text{нк}}^{*0} + G_{\text{нк}}^*(c_{\text{к}} - c_{\text{к}}^0), \quad (14)$$

$$\text{где } G_{\text{нк}}^* = V_{\text{нк}}^* V_{\text{к}}^{-1} (V_{\text{к}} V_{\text{к}}^{-1})^{-1}. \quad (15)$$

Разбивая матрицу  $G_{\text{нк}}^*$  на две подматрицы

$$G_{\text{нк}}^* = (G_{\text{нк}}^{*2} I G_{\text{нк}}^{*3}), \quad (16)$$

соответствующие разбиению вектора  $c_{\text{к}}$  на составляющие, можно переписать (14) в виде:

$$c_{\text{нк}}^* = c_{\text{нк}}^{*0} + G_{\text{нк}}^{*2} (z_6 z_6^0) + G_{\text{нк}}^{*3} (c_{\text{к}} - c_{\text{к}}^0). \quad (17)$$

Модель квазистационарного приближения опирается на гипотезу о квазистационарности концентраций ВПР, которая состоит в том, что суммарные скорости образования и расходования ВПР несоизмеримо малы по сравнению со скоростями стадий, откуда, в частности следует соотношение

$$dz/dt \ll dc/dt \quad (18)$$

$$\text{или } (z - z^0) \ll (c - c^0). \quad (19)$$

Анализируем систему дифференциальных уравнений

$$dc_{\text{к}}/dt = V_{\text{к}} p; c_{\text{к}}(0) = c_{\text{к}}^0 \quad (20)$$

с учетом (4), (5) и (14).

Выделим из системы уравнений (20) подсистему относительно базисных ВПР:

$$dz_6/dt = V_{a6} p. \quad (21)$$

Реализуя условие стационарности концентраций относительно ВПР, имеем:

$$V_{a6} p = 0 \quad (22)$$

Последнее равенство означает, что  $R$  элементов вектора скоростей стадий  $p$  не являются независимыми. Следовательно, среди  $R$  функций, являющихся элементами вектора  $p$ , только  $R - I$  линейно независимы. Поэтому выражение (22) эквивалентно выражению

$$p = Qg, \quad (23)$$

где  $Q$  – матрица размера  $R \times (R-I)$  полного столбцового ранга, равного  $R-I$ , т.е.

$$rkQ = R-I. \quad (24)$$

Матрицу  $Q$  назовем матрицей Хориути [4].

Подстановка (24) в (23) приводит к уравнению

$$V_{ab}Q = 0 \quad (25)$$

относительно  $Q$ .

Вектор – функция  $g$  представляет собой вектор стационарных скоростей.

Предположим, что матрица  $Q$  и вектор  $g$  найдены. Тогда подстановка (23) в (4) дает

$$dc/dt = V_y Q g; c(0) = c^0 \quad (26)$$

Обозначив  $V_y Q$  как  $V_{ит}$  и назвав ее матрицей итоговых стехиометрических уравнений или брутто-уравнений, будем иметь систему итоговых кинетических дифференциальных уравнений

$$dc/dt = V_{ит} g; c(0) = c^0 \quad (27)$$

Теперь разберем второй случай, когда среди  $R$  стадий механизма имеется  $R_6$  быстрых обратимых стадий, причем  $I \gg R_6$ . В этом случае по-

нятия маршрутов, брутто-уравнений и стационарной скорости также применимы. Однако в этом случае имеется ряд особенностей, связанных с построением матриц Хориути и формированием связей между концентрациями ключевых и неключевых реагентов. Рассмотренные первый и второй случаи по существу отличаются лишь структурой алгебраических уравнений относительно концентраций ВПР, в остальном же они фактически не различаются и допускают использования одинакового по сути алгоритма преобразования.

Анализ третьего случая (когда  $I < R_6$ ) показывает, что в этих условиях понятия маршрутов, брутто-уравнений и стационарной скорости неприменимы. То же относится и к предельному случаю, когда в механизме сложной реакции отсутствуют ВПР ( $I = 0$ ), но содержатся быстрые обратимые стадии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Снаговский Ю.С., Островский Г.М.** Моделирование кинетики гетерогенных каталитических реакций. М.: Химия. 1967. 248 с.
2. **Киперман С.Л.** Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия. 1979. 352 с.
3. **Яблонский В.Г., Быков В.И., Горбань А.Н.** Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука. 1983. 256 с.
4. **Горский В.Г., Зейналов М.З.** // Вестн. ДГУ. Махачкала: Издат.-полигр. 1997.
5. **Горский В.Г., Зейналов М.З., Швецова-Шилова Т.Н., Гаджибалаева З.М.** // Теорет. основы хим. технологии. 2011. Т. 45. Вып. 5. С. 1-9.

#### REFERENCES

1. **Snagovskiy Yu.S., Ostrovskiy G.M.** Modeling kinetics of heterogeneous catalytic reactions. M.: Khimiya. 1967. 248 p. (in Russian).
2. **Kiperman S.L.** Bases of chemical kinetics in a heterogeneous catalysis. M.: Khimiya. 1979. 352 p. (in Russian).
3. **Yablonskiy V.G., Bykov V.I., Gorban' A.N.** Kinetic models of catalytic reactions. Novosibirsk: Nauka. 1983. 256 p. (in Russian).
4. **Gorskij V.G., Zejnalov M.Z.** // Vestn. DGU. Makhachkala: Izdat-poligraf. 1997. (in Russian).
5. **Gorskij V.G., Zejnalov M.Z., Shvetsova-Shilovskaya T.N., Gadzhibalaeva Z.M.** // Teoret. Osnovy Khim. Tekhnologii. 2011. V. 45. N 5 P. 1-9. (in Russian).

*Поступила в редакцию 14.10.2015 г.*

*Принята к опубликованию 19.02.2016 г.*