

КИНЕТИЧЕСКИЕ КВАЗИИНВАРИАНТЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЗАКРЫТЫХ СИСТЕМАХ

В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов

Владислав Харитонович Федотов, Николай Иванович Кольцов *

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Московский пр., 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015

E-mail: fvh@inbox.ru, koltsovni@mail.ru *

Обсуждаются ограничения дуал-метода и его расширенной версии - метода мульти-экспериментов при определении точных временных кинетических (термодинамических) инвариантов и приближенных инвариантов (квазиинвариантов) химических реакций в закрытых изотермических системах. Показано, что для реакций, допускающих кроме внутренних равновесий, также и граничные равновесия (множественность равновесий, мультиравновесность), например автокаталитических, всегда существуют некоторые «неудобные» граничные значения концентраций реагентов. Эти «неудобные» значения не могут быть использованы в качестве начальных концентраций (условий) для проведения неравновесных мульти-экспериментов (прямых, обратных или промежуточных), т.к. при этих значениях неравновесные решения перестают существовать и, соответственно, реакции могут протекать только в равновесном режиме. Вследствие этого «обычный» метод мульти-экспериментов, использующий только граничные значения равновесных концентраций реагентов, становится не применимым. В данной работе предложено обобщение этого метода и разработана методика проведения мульти-экспериментов, применимая для более широких классов реакций, в т.ч. с граничными равновесиями, а также автокаталитических реакций. Этот обобщенный метод мульти-экспериментов (ММЭ) позволяет обойти ограничения обычного метода мульти-экспериментов (дуал-метода) и определять точные временные термодинамические (кинетические) инварианты линейных и некоторых нелинейных химических реакций, а также приближенные временные инварианты любых нелинейных химических реакций в закрытых изотермических системах. Определены условия проведения мульти-экспериментов, необходимые для корректной работы этого метода. Приведены примеры использования обобщенного метода мульти-экспериментов для одностадийных и двухстадийных нелинейных реакций с одним и двумя независимыми реагентами соответственно. Найденные с помощью этого метода кинетические временные инварианты и квазиинварианты сравнены с точными решениями для тех случаев, когда они существуют.

Ключевые слова: неравновесная кинетика, дуал-метод, мульти-эксперименты, мультиравновесность, граничные равновесия, квазиинварианты

KINETICS QUASIINVARIANTS OF CHEMICAL REACTIONS IN CLOSED SYSTEMS

V.Kh. Fedotov, N.I. Kol'tsov

Vladislav Kh. Fedotov, Nikolay I. Kol'tsov *

Department of Physical Chemistry and Macromolecular Compounds, Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, 428015, Russia

E-mail: fvh@inbox.ru, koltsovni@mail.ru *

The limitations of the dual-method and its extended version of the multi-experiment method in determining the exact time kinetic (thermodynamic) invariants and approximate invariants (quasi-invariants) of chemical reactions in closed isothermal systems are discussed. It is shown that for reactions, which allow except for internal equilibria, also boundary equilibria (multiple equilibria,

multiequilibrium), for example, autocatalytic ones, there are always some "inconvenient" boundary values of reagent concentrations. These "uncomfortable" values cannot be used as the initial concentrations (conditions) for non-equilibrium multi-experiments (forward, reverse or intermediate), because for these values of non-equilibrium solutions cease to exist and, consequently, the reaction can proceed only in the equilibrium regime. As a result, the "usual" method of multi-experiments, using only the boundary values of the equilibrium concentrations of reagents, is not applicable. In this paper, a generalization of this method is proposed and a technique for conducting multi-experiments is developed, which is applicable for wider classes of reactions, including those with boundary equilibria, as well as autocatalytic reactions. This generalized method of multi-experiments (MME) allows one to bypass the limitations of the conventional multi-experiment method (dual-method) and to determine the exact time thermodynamic (kinetic) invariants of linear and some nonlinear chemical reactions, as well as approximate time invariants of any nonlinear chemical reactions in closed isothermal systems. The conditions of multi-experiments which are necessary for the correct operation of this method are determined. Examples of using the generalized method of multi-experiments for one-step and two-step nonlinear reactions with one and two independent reagents, respectively, are given. The kinetic time invariants and quasivariants found with this method are compared with the exact solutions for the cases where they exist.

Key words: nonequilibrium kinetics, dual-method, multi-experiments, multiequilibrium, boundary equilibria, quasi invariants

Для цитирования:

Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Кинетические квазиинварианты химических реакций в закрытых системах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 47–52

For citation:

Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. Kinetics quasiinvariants of chemical reactions in closed systems. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 6. P. 47–52

ВВЕДЕНИЕ

Поиск неравновесных характеристик химических реакций, остающихся постоянными в течение всей реакции (временных инвариантов), является одним из новых направлений химической кинетики, полезным для решения обратных задач и оптимизации режимов работы химических реакторов [1-14]. Все временные инварианты можно разделить на два типа – стехиометрические (СИ) и кинетические (КИ). СИ выражают общие фундаментальные законы сохранения (ЗС) вещества, которые не зависят от кинетических параметров реакции и имеют вид $\sum p_j x_j = Const$, где x_j – концентрации реагентов, p_j – константы, определяемые через стехиометрию реакции. Число таких СИ определяется числом различных атомов, участвующих в реакции. КИ выражают более сложные связи между кинетическими параметрами реакции и несут специфическую информацию о процессе. Нелинейные КИ имеют вид $\sum g_j (k_i) f_j(x_j) = Const$ или $\sum g_j \ln f_j(x_j) = Const$ или $\prod f_j^{g_j}(x_j) = Const$, где g_j – функции от констант скоростей стадий k_i ; f_j – функции от концентраций реагентов [2-3]. Для реакций вида $X_n + X_1 \rightarrow 2X_1, \dots, X_{j-1} + X_j \rightarrow 2X_j, \dots, X_{n-1} + X_n \rightarrow 2X_n$ нелинейный КИ запишется $\prod x_j^{g_j} = Const$, где $g_1 = w_3 w_5 \dots w_n$,

$2w_n, g_2 = w_4 w_6 \dots w_{n-1} w_1, \dots, g_n = w_2 w_4 w_6 \dots w_{n-1}$, здесь w_i – частоты стадий [2]. При $n = 3$ из него следует КИ $x_1^{w_3} x_2^{w_1} x_3^{w_2} = Const$. Для реакции окисления H_2 на Pt: 1) $O_2 + K \rightarrow KO_2$, 2) $KO_2 + K \rightarrow 2KO$, 3) $H_2 + K \rightarrow KH_2$, 4) $KH_2 + K \rightarrow KH_2$, 5) $2KH + KO \rightarrow 3K + H_2O$ точный КИ имеет вид $(k_1 C_{O_2} - k_2 x)^{k_4} (k_3 C_{H_2} - k_4 y)^{-k_2} = Const$. В автокаталитических реакциях вида $X_1 + K \rightarrow a_{-1} X_{n+1}$, $X_2 + K \rightarrow a_{-2} X_{n+2}, \dots, X_n + K \rightarrow a_{-n} X_2$ существуют $n(n-1)/2$ КИ $x_j^{-w_j} x_i^{w_j} = Const$; $i, j = 1, \dots, n$, откуда при $n = 2$ следует КИ $x_1^{-w_2} x_2^{w_1} = Const$.

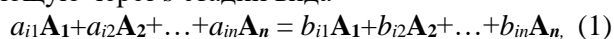
В последнее время появились оригинальные идеи [4-11] по определению КИ с помощью двух экспериментов, проведенных при различных граничных условиях – дуал-метод. С его помощью для реакций, обыкновенные дифференциальные уравнения (ОДУ) которых интегрируются в квадратурах, установлены точные временные КИ, связывающие константу равновесия реакции K с неравновесными концентрациями реагентов в прямом (+) и обратном (–) экспериментах. Для реакции $A = B$ точный КИ запишется $B_+/A_- = K$, для реакции $2A = B$ КИ имеет вид $B_+/(A-A_+) = K$, для реакции $2A = 2B$ КИ принимает вид $B_+ B_-/(A-A_+) = K$, для реакции $A+B = C$ запишется $K = C_+/(A-B_+)$, для реакции $A+B = 2C$ имеет вид $K = C_+ C_-/(A-B_+)$, для

реакции $A+B = C+D$ принимает вид $K = C_+D_-/(A_-B_+)$, для реакции 1) $A = B$, 2) $2A = 2B$ запишется $k_{-1}/k_{-2} = 2(K^2A_-A_+ - B_+B_-)/(KA_-B_+)$. Для реакций 1) $A+K = AK$, 2) $AK = B+K$ и 1) $A+B = C$, 2) $C=D$, ОДУ которых не интегрируются точно, найдены приближенные инварианты (квазиинварианты). Развитие дуал-метода дано в [12-14], где разработана методика проведения множественных экспериментов (мульти-экспериментов) для определения различных квазиинвариантов нелинейных многостадийных реакций. Общим ограничением методов мульти-экспериментов [4-13] является предположение о том, что реакция допускает только одно равновесие. Известно [15, 16], что в закрытой системе для любой химической реакции существует только одно устойчивое внутреннее равновесие, однако при этом могут существовать и неустойчивые граничные равновесия [17]. Если реакция допускает также граничные равновесия, в том числе если она автокаталитическая, то соответствующие значения концентраций не могут быть использованы в качестве начальных значений, и «обычный» метод мульти-экспериментов становится не применимым. Необходимость исследования применимости дуал-метода к таким реакциям отмечена в [8]. Однако в настоящее время обсуждение этих вопросов в литературе отсутствует.

Ниже разработано обобщение метода мульти-экспериментов (ММЭ) для закрытых изотермических систем, позволяющее определять кинетические квазиинварианты нелинейных мультиравновесных реакций с граничными равновесиями, и использовать в качестве начальных условий не граничные неравновесные значения концентраций реагентов. Методы анализа и критерии мультиравновесности приведены в [17-20].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим химическую реакцию, протекающую через s стадий вида



где a_{ij} , b_{ij} – стехиометрические коэффициенты реагентов A_j (если $a_{ij}b_{ij} \neq 0$, то реакция является автокаталитической); $i = 1, \dots, s$ – номер стадии; $j = 1, \dots, n$ – номер реагента. Динамика реакции (1) в закрытой изотермической системе описывается системой ОДУ

$$A_j' = \sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_i, \quad (2)$$

где $r_i = k_i \prod A_j^{a_{ij}} - k_{-i} \prod A_j^{b_{ij}}$ – скорости стадий по закону действующих масс (1/с); k_i , k_{-i} – константы скоростей стадий (1/с), A_j – концентрации реагентов (мол. доли); $A_{j0} = A_j(0)$ – начальные условия

(н.у.). В системе (2) есть m линейных законов сохранения (ЗС) вида (т.е. число независимых реагентов $q = n - m$)

$$\sum_j p_j(A_j) = \sum_j p_j(A_{j0}) = 1. \quad (3)$$

Правило расщепления и критерий улитки [12,13] дают квазиинварианты

$$I_i \equiv (A_{j+}/A_{j-}) \prod_j (A_{j-}^{b_{ij}-1}/A_{j+}^{a_{ij}-1}), \quad I \equiv \prod_i I_i \approx \prod K_i = K, \quad (4)$$

$$I_i(0) = I_i(\infty) = K_i, \quad I(0) = I(\infty) \approx K, \quad (5)$$

где K_i – константа равновесия стадии i реакции (1). Соотношения (4)-(5) получены для моноравновесных реакций и поэтому не применимы для мультиравновесных реакций с граничными равновесиями.

Обобщим метод мульти-экспериментов так, чтобы можно было использовать не граничные неравновесные н.у. Разложим решения ОДУ (2) вблизи нуля в ряд $A_j(t) \approx A_{j0} + A_j'(0)t + \dots$ и с учетом (2) получим [12, 13]:

$$A_j(t) \approx A_{j0} + \sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_{i0}t + \dots, \quad (6)$$

здесь r_{i0} – начальные скорости стадий. Вычислим значения выражений (6) для двух н.у. A_{j01} , A_{j02} , отличных от граничных равновесных значений

$$A_{j1}(t) \approx A_{j01} + \sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_{i01}t, \quad A_{j2}(t) \approx A_{j02} + \sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_{i02}t. \quad (7)$$

Исключим из каждой пары (7) время и получим n потенциальных квазиинвариантов, не зависящих явно от t и, вообще говоря, не равных K :

$$I_j \equiv A_{j1} - A_{j2}R_{j0} \approx A_{j01} - A_{j02}R_{j0} \equiv K_j \approx, \quad (8)$$

где $R_{j0} \equiv \sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_{i01} / \sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_{i02} = \sum_i (b_{ij} - a_{ij})(r_{i01}/r_{i02})$. Число независимых квазиинвариантов равно числу независимых реагентов q . Т.к. в равновесии $A_{j1\infty} = A_{j2\infty} = A_{j\infty}$, то критерий улитки (5) для (8) запишется

$$A_{j\infty}(1 - R_{j0}) \approx A_{j01} - A_{j02}R_{j0}. \quad (9)$$

Соотношения (9) представляют собой полиномиальные уравнения, степень которых по н.у. равна молекулярности реакции (1), т.е. не выше трех. Каждое физичное неравновесное решение (9) дает н.у. для мульти-экспериментов, необходимые для экспериментального наблюдения квазиинвариантов (8).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применим описанный выше метод для определения КИ нелинейных реакций с граничными равновесиями.

Пример 1. Пусть реакция (1) протекает по автокаталитической схеме



Для этой реакции $n=2$, а система (2) и единственный ($m=1$) ЗС (3) примут вид

$$A' = -r_1, \quad B' = r_1, \quad r_1 = k_1A^2 - k_{-1}AB. \quad (1.2)$$

$$A+B = A_0+B_0 = 1. \quad (1.3)$$

В системе (1.2)-(1.3) только одно уравнение является независимым ($q = n - m = 1$), и она имеет одно устойчивое внутреннее равновесие

$$A_{\infty} = k_{-1}/(k_1 + k_{-1}), B_{\infty} = k_1/(k_1 + k_{-1}), \quad (1.4)$$

и одно граничное, неустойчивое равновесие $A_{\infty} = 0, B_{\infty} = 1$. При $A_0 = 0$ реакция (1.1) может идти только равновесно и дуал-метод не работает. Обобщенный дуал-метод (8)-(9) дает один независимый ($q = 1$) квазиинвариант

$$I_1 \equiv A_1 - A_2 R_0 \approx A_{01} - A_{02} R_0 \equiv K_1^{\approx}, \quad (1.5)$$

Где $R_0 = A_{01}(-k_1 A_{01} + k_{-1} B_{01}) / [A_{02}(-k_1 A_{02} + k_{-1} B_{02})]$.

$$A_{\infty}(1 - R_0) \approx K_1^{\approx}. \quad (1.6)$$

Квадратное по н.у. уравнение (1.6) выполняется, например, при $k_1 = 1, k_{-1} = 4, A_{02} = 0,5$, откуда $A_{\infty} = 0,8$ и $A_{01} \approx 0,9 A_{\infty} = 0,72$. При этом, система (1.2)-(1.3) имеет точное решение $1/A(t) = 1/A_{\infty} - (1/A_{\infty} - 1/A_0) \exp[k_{-1}(t_0 - t)]$ и точный КИ

$$I(t) \equiv (1/A_1 - 1/A_{\infty}) / (1/A_2 - 1/A_{\infty}) = (1/A_{\infty} - 1/A_{01}) / (1/A_{\infty} - 1/A_{02}) \equiv K^*. \quad (1.7)$$

Сравнение квазиинварианта (1.5)-(1.6) с точным КИ (1.7) показано на рис. 1.

Пример 2. Рассмотрим автокаталитическую реакцию



Для нее система (2) примет вид (2.2), а ЗС (1.3) не изменится

$$A' = -r_1, B' = r_1, r_1 = k_1 AB - k_{-1} B^2. \quad (2.2)$$

Система (2.2) имеет то же устойчивое внутреннее равновесие (1.4), но другое граничное, неустойчивое равновесие $A_{\infty} = 1, B_{\infty} = 0$. При $A_0 = 1$ реакция (2.1) может идти только равновесно и обычный дуал-метод не работает. Обобщенный дуал-метод (8)-(9) дает один независимый квазиинвариант

$$I_1 \equiv A_1 - A_2 R_0 \approx A_{01} - A_{02} R_0 \equiv K_1^{\approx}, \quad (2.3)$$

где $R_0 = B_{01}(-k_1 A_{01} + k_{-1} B_{01}) / [B_{02}(-k_1 A_{02} + k_{-1} B_{02})]$.

$$A_{\infty}(1 - R_0) \approx K_1^{\approx}. \quad (2.4)$$

Квадратное по н.у. уравнение (2.6) выполняется, например, при $k_1 = 1, k_{-1} = 4, A_{02} = 0,5$, откуда $A_{\infty} = 0,8$ и $A_{01} \approx 0,72$. Система (2.2) имеет точное решение

$$A(t) = \frac{[A_{\infty}(1 - A_0) - (A_{\infty} - A_0) \exp(-tk_1)]}{[(1 - A_0) - (A_{\infty} - A_0) \exp(-tk_1)]} \text{ и точный КИ} \\ I(t) \equiv B_{02}(A_{\infty} - A_{01})(A_2 B_1 - A_{\infty}) + \\ + B_{01}(A_{\infty} - A_{02})(A_2 B_{\infty} + B_1 B_2) = \\ = (A_{\infty} - A_{02}) B_{01} B_{\infty} = K^*. \quad (2.5)$$

Сравнение квазиинварианта (2.3)-(2.4) с точным КИ (2.5) показано на рис. 2.

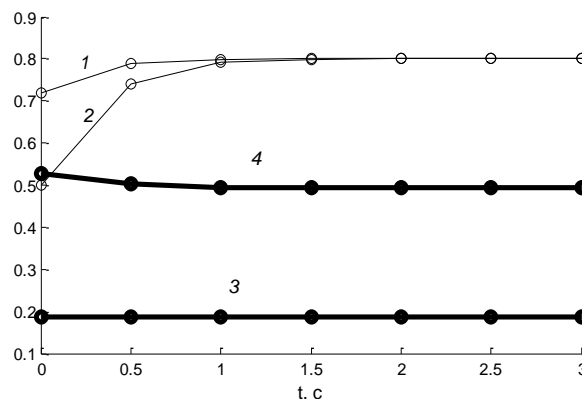


Рис. 1. Зависимости: 1- $A_1(t)$, 2- $A_2(t)$, 3- $I(t)$, 4- $I_1(t)$ при $k_1=1, k_{-1}=4, A_{01} \approx 0,72, A_{02}=0,5, K_1^{\approx} \approx 0,49$
Fig. 1. Dependences 1- $A_1(t)$, 2- $A_2(t)$, 3- $I(t)$, 4- $I_1(t)$ at $k_1=1, k_{-1}=4, A_{01} \approx 0,72, A_{02}=0,5, K_1^{\approx} \approx 0,49$

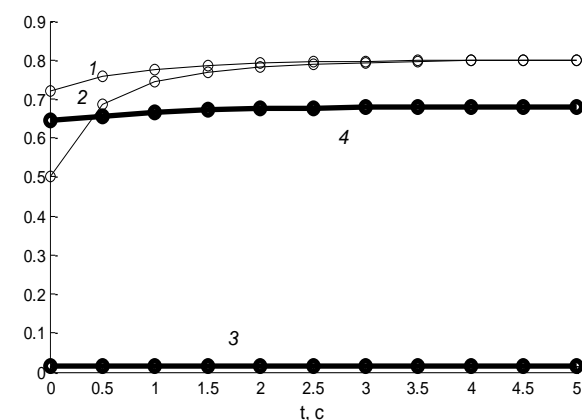


Рис. 2. Зависимости: 1- $A_1(t)$, 2- $A_2(t)$, 3- $I(t)$, 4- $I_1(t)$ при $k_1=1, k_{-1}=4, A_{01} \approx 0,72, A_{02}=0,5, K_1^{\approx} \approx 0,68$
Fig. 2. Dependences: 1- $A_1(t)$, 2- $A_2(t)$, 3- $I(t)$, 4- $I_1(t)$ at $k_1=1, k_{-1}=4, A_{01} \approx 0,72, A_{02}=0,5, K_1^{\approx} \approx 0,68$

Пример 3. Динамика тримолекулярной автокаталитической реакции



описывается уравнениями (3.2), причем ЗС (1.3) вновь остается прежним

$$A' = -r_1, B' = r_1, r_1 = k_1 A^2 B - k_{-1} AB^2. \quad (3.2)$$

В отличие от предыдущих примеров, точное решение системы (3.2) не известно. Кроме того же внутреннего устойчивого равновесия (1.4), здесь существует еще два граничных, неустойчивых равновесия $A_{\infty} = 1, B_{\infty} = 0$ и $A_{\infty} = 1, B_{\infty} = 0$. При использовании любого из них в качестве н.у. дуал-метод не работает. Обобщенный дуал-метод (8)-(9) дает квазиинвариант

$$I_1 \equiv A_1 - A_2 R_0 \approx A_{01} - A_{02} R_0 \equiv K_1^{\approx}, \quad (3.3)$$

где $R_0 = A_{01} B_{01}(-k_1 A_{01} + k_{-1} B_{01}) / [A_{02} B_{02}(-k_1 A_{02} + k_{-1} B_{02})]$.

$$A_{\infty}(1 - R_0) \approx K_1^{\approx}. \quad (3.4)$$

Т.к. реакция (3.1) тримолекулярная, то уравнение (3.4) – кубическое. Оно выполняется, например, при $k_1 = 1, k_{-1} = 4, A_{02} = 0,25, A_{\infty} = 0,8, A_{01} \approx 0,75$, рис. 3.

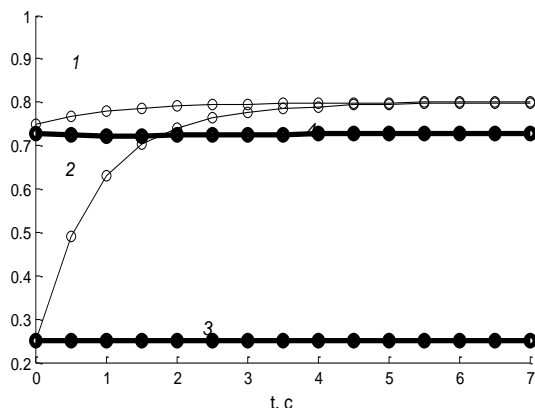
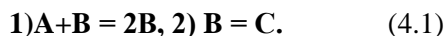


Рис. 3. Зависимости: 1- $A_1(t)$, 2- $A_2(t)$, 3- $I(t)$, 4- $K(t)$ при $k_1=1$, $k_{-1}=4$, $A_{01}\approx 0,75$, $A_{02}=0,25$, $K_1\approx 0,7273$
 Fig. 3. Dependences: 1- $A_1(t)$, 2- $A_2(t)$, 3- $I(t)$, 4- $K(t)$ at $k_1=1$, $k_{-1}=4$, $A_{01}\approx 0,75$, $A_{02}=0,25$, $K_1\approx 0,7273$

Пример 4. Рассмотрим двухстадийную реакцию



Ее динамика описывается уравнениями ($n=3$)

$$A' = -r_1, B' = r_1 - r_2, C' = r_2, \quad (4.2)$$

$$r_1 = k_1AB - k_{-1}B^2, r_2 = k_2B - k_{-2}C.$$

С учетом (4.2) для реакции (4.1) стехиометрический ЗС (3) имеет вид ($m = 1$)

$$A+B+C = A_0+B_0+C_0 = 1. \quad (4.3)$$

Точное решение системы (4.2)-(4.3) при заданных н.у. не известно. В этой системе есть одно устойчивое внутреннее равновесие $A_\infty = k_{-1}k_{-2}/S$, $B_\infty = k_1k_{-2}/S$, $C_\infty = k_1k_2/S$, где $S \equiv k_1k_2 + k_1k_{-2} + k_1k_2$, и одно неустойчивое граничное равновесие $A_\infty = 1$, $B_\infty = C_\infty = 0$, в котором дуал-метод не работает. Соотношения (8)-(9) дают три квазиинварианта, только два из которых независимы ($q = 3 - 1 = 2$)

$$I_A \equiv A_1 - A_2 R_{A0} \approx A_{01} - A_{02} R_{A0} \equiv K_A \approx, \quad (4.4)$$

$$I_C \equiv C_1 - C_2 R_{C0} \approx C_{01} - C_{02} R_{C0} \equiv K_C \approx,$$

где $R_{A0} = (k_{-1}B_{01}^2 - k_1A_{01}B_{01}) / (k_{-1}B_{02}^2 - k_1A_{02}B_{02})$, $R_{C0} = (k_2B_{01} - k_{-2}C_{01}) / (k_2B_{02} - k_{-2}C_{02})$.

$$A_\infty(1 - R_{A0}) \approx K_A \approx, \quad C_\infty(1 - R_{C0}) \approx K_C \approx. \quad (4.5)$$

Первое из уравнений (4.5) – квадратное и выполняется, например, при $k_1 = 1$, $k_{-1} = 4$, $k_2 = 4$, $k_{-2} = 1$, $A_{02} = 17/20$, $C_{02} = 1/20$, $B_{02} = 2/20$, $A_{01} \approx 0,8 \pm 0,05$, $C_{01} \approx 0,1$, $B_{01} \approx 0,1$. При этом $A_\infty = 4/9$, $B_\infty = 1/9$, $C_\infty = 4/9$, $K_A \approx 0,05$, см. рис. 4а. Второе из уравнений (4.5) – линейное

$$C_{01} \approx \frac{[C_\infty(k_2B_{02} - k_{-2}C_{02}) + k_2(C_\infty - C_{02})(A_{01} - 1)]}{[k_2(B_{02} + C_{02} - C_\infty) - k_{-2}C_\infty]}$$

и выполняется, например, при $k_1 = 1$, $k_{-1} = 1$, $k_2 = 1$, $k_{-2} = 1$, $A_{02} = 17/20$, $C_{02} = 1/20$, $B_{02} = 2/20$, при $C_{01} \approx 0,4613 \pm 0,05$, $A_{01} \approx 0,1$, $B_{01} \approx 1 - C_{01} - A_{01}$. При этом $A_\infty = B_\infty = C_\infty = 1/3$, $K_C \approx 0,484$, см. рис. 4б.

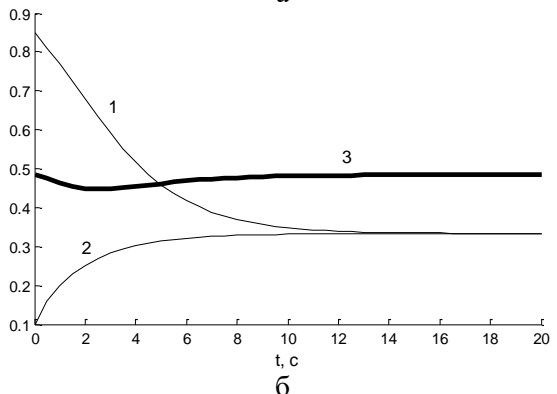
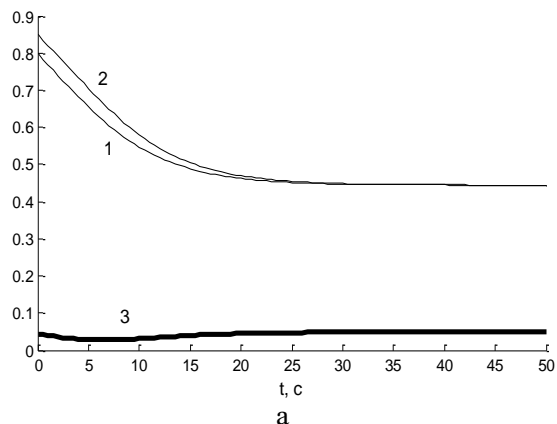


Рис. 4. а) Зависимости: 1- $A_1(t)$, 2- $A_2(t)$, 3- $I_A(t)$ при $k_1=1$, $k_{-1}=4$, $k_2=4$; $k_{-2}=1$; $A_{01}\approx 0,8$, $C_{01}=1/10$, $A_{02}=17/20$, $C_{02}=1/20$; б) Зависимости: 1- $A_1(t)$, 2- $A_2(t)$, 3- $I_C(t)$ при $k_1=1$, $k_{-1}=1$, $k_2=1$; $k_{-2}=1$; $A_{01}\approx 0,1$, $C_{01}\approx 0,4613 \pm 0,05$, $A_{02}=17/20$, $C_{02}=1/20$
 Fig. 4. а) Dependences: 1- $A_1(t)$, 2- $A_2(t)$, 3- $I_A(t)$ at $k_1=1$, $k_{-1}=4$, $k_2=4$; $k_{-2}=1$; $A_{01}\approx 0,8$, $C_{01}=1/10$, $A_{02}=17/20$, $C_{02}=1/20$; б) Dependences: 1- $A_1(t)$, 2- $A_2(t)$, 3- $I_C(t)$ at $k_1=1$, $k_{-1}=1$, $k_2=1$; $k_{-2}=1$; $A_{01}\approx 0,1$, $C_{01}\approx 0,4613 \pm 0,05$, $A_{02}=17/20$, $C_{02}=1/20$

ВЫВОДЫ

Показано, что для реакций, допускающих внутренние и граничные равновесия (мультиравновесия), например автокаталитических реакций, дуал-метод [4-11] и метод мульти-экспериментов [12-14] не позволяют определить точные и приближенные временные кинетические инварианты. Эти методы предполагают использование только граничных неравновесных значений концентраций в качестве начальных значений для мульти-экспериментов. Если граничные значения концентраций совпадают с равновесными, то неравновесные эксперименты становятся не возможными. Для решения этой проблемы в данной статье разработано обобщение этих методов и описана методика проведения мульти-экспериментов, применимая для любых реакций, в т.ч. с граничными равновесиями. Обобщенный метод позволяет использовать любые неравновесные (не обязательно граничные) значения концентраций для проведения мульти-экспериментов и определять точные временные инварианты линейных химических реакций, а также приближенные временные инварианты нелинейных химических реакций в закрытых изотермических системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корзухин М.Д. Линейные законы сохранения в химической кинетике. *Журн. физ. химии*. 1972. Т. 46. № 7. С. 1845-1847.
2. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х. О нелинейных кинетических законах сохранения в каталитических реакциях. *Журн. физ. химии*. 1988. Т. 62. № 11. С. 3069-3072.
3. Патмар Э.С., Кольцов Н.И. Нелинейные законы сохранения в кинетике каталитических реакций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2008. Т. 51. Вып. 1. С. 61-64.
4. Yablonsky G.S., Constaes D., Marin G.B. Coincidences in chemical kinetics: surprising news about simple reactions. *Chem. Eng. Sci.* 2010. V. 65. P. 6065-6076.
5. Yablonsky G.S., Constaes D., Marin G.B. Equilibrium relationships for non-equilibrium chemical dependences. *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 111-114.
6. Yablonsky G.S., Gorban A.N., Constaes D., Galvita V.V., Marin G.B. Reciprocal relations between kinetic curves. *Europhys. Lett.* 2011. V. 93. N 2. P. 20004-20007.
7. Constaes D., Yablonsky G.S., Galvita V.V., Marin G.B. Thermodynamic time-invariances: theory of TAP pulse-response experiments. *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 4683-4689.
8. Constaes D., Yablonsky G.S., Marin G.B. Thermodynamic time invariances for dual kinetic experiments: Nonlinear single reactions and more. *Chem. Eng. Sci.* 2012. V. 73. N 4. P. 20-29.
9. Constaes D., Yablonsky G.S., Marin G.B. Intersections and coincidences in chemical kinetics: linear two-step reversible-irreversible reaction mechanism. *Comput. Mathemat. Applicat.* 2013. V. 65. N 10. P. 1614-1624.
10. Yablonsky G.S. Decoding complexity of chemical reactions. *Theor. Found. of Chem. Eng.* 2014. V. 48. N 5. P. 608-613.
11. Branco-Pinto D., Yablonsky G., Marin G., Constaes D. New patterns in steady-state chemical kinetics: intersections, coincidences, map of events (two-step mechanism). *Entropy*. 2015. V. 17. N 10. P. 6783-6800.
12. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Термодинамические временные квазиинварианты для нелинейных химических реакций. Тез. докл. IV Всерос. научно-практ. конф. «Математическое моделирование процессов и систем». Стерлитамак. СФ БашГУ. 2015. С. 138-143.
13. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Метод определения квазиинвариантов в кинетике химических реакций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 72-76.
14. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Приближенные автономные инварианты динамических систем. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2018. Т. 21. № 9. С. 113-118.
15. Зельдович Я.Б. Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс. *Журн. физ. химии*. 1938. Т. 11. № 5. С. 685-687.
16. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И. Единственность точки детального равновесия в многомаршрутных каталитических реакциях. *Вестн. Чуваш. ун-та*. 2000. № 3-4. С. 34-38.
17. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И. Критерий множественности стационарных состояний одномаршрутных каталитических реакций с несколькими законами сохранения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2007. Т. 5. № 2. С. 82-85.
18. Быков В.И., Цыбенкова С.Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: КРАСАНД. 2011. 400 с.
19. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: URSS. 2014. 328 с.
20. Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S. Chemical complexity via simple models. Berlin. New York: Germany. De Gruyter. 2018. 364 с.

REFERENCES

1. Korzukhin M.D. Linear conservation laws in chemical kinetics. *Zhurn. Fizich. Khim.* 1972. V. 46. N 7. P. 1845-1847 (in Russian).
2. Alexeev B.V., Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. On nonlinear kinetic conservation laws in catalytic reactions. *Zhurn. Fizich. Khim.* 1988. V. 62. N 11. P. 3069-3072 (in Russian).
3. Patmar E.S., Kol'tsov N.I. Nonlinear conservation laws in the kinetics of catalytic reactions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2008. V. 51. N 1. P. 61-64 (in Russian).
4. Yablonsky G.S., Constaes D., Marin G.B. Coincidences in chemical kinetics: surprising news about simple reactions. *Chem. Eng. Sci.* 2010. V. 65. P. 6065-6076.
5. Yablonsky G.S., Constaes D., Marin G.B. Equilibrium relationships for non-equilibrium chemical dependences. *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 111-114.
6. Yablonsky G.S., Gorban A.N., Constaes D., Galvita V.V., Marin G.B. Reciprocal relations between kinetic curves. *Europhys. Lett.* 2011. V. 93. N 2. P. 20004-20007.
7. Constaes D., Yablonsky G.S., Galvita V.V., Marin G.B. Thermodynamic time-invariances: theory of TAP pulse-response experiments. *Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 66. P. 4683-4689.
8. Constaes D., Yablonsky G.S., Marin G.B. Thermodynamic time invariances for dual kinetic experiments: Nonlinear single reactions and more. *Chem. Eng. Sci.* 2012. V. 73. N 4. P. 20-29.
9. Constaes D., Yablonsky G.S., Marin G.B. Intersections and coincidences in chemical kinetics: linear two-step reversible-irreversible reaction mechanism. *Comput. Mathemat. Applicat.* 2013. V. 65. N 10. P. 1614-1624.
10. Yablonsky G.S. Decoding complexity of chemical reactions. *Theor. Found. of Chem. Eng.* 2014. V. 48. N 5. P. 608-613.
11. Branco-Pinto D., Yablonsky G., Marin G., Constaes D. New patterns in steady-state chemical kinetics: intersections, coincidences, map of events (two-step mechanism). *Entropy*. 2015. V. 17. N 10. P. 6783-6800.
12. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. Thermodynamic time quasiinvariants for nonlinear chemical reactions. Proc. All-Russian s. Sci-Pract. Conf. "Mathematical modeling of processes and systems". Sterlitamak: SF BSU. 2015. P. 138-143 (in Russian).
13. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. Method for determining quasiinvariants in the kinetics of chemical reactions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 72-76 (in Russian).
14. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. Approximate autonomous invariants of dynamical systems. *Vestn. Kazan. Technol. Univ.* 2018. V. 21. N 9. P. 113-118 (in Russian).
15. Zel'dovich, Ya.B. Proof of the uniqueness of the solution of the equations of the law of acting masses. *Zhurn. Fizich. Khim.* 1938. V. 11. N 5. P. 685-687 (in Russian).
16. Alexeev B.V., Kol'tsov N.I. Uniqueness of the point of detailed balance in multi-path catalytic reactions. *Vestn. Chuvash. Un-ta*. 2000. N 3-4. P. 34-38 (in Russian).
17. Alexeev B.V., Kol'tsov N.I. Criterion for the multiplicity of stationary states of single-path catalytic reactions with several conservation laws. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2007. V. 5. N 2. P. 82-85 (in Russian).
18. Bykov V.I., Tsybenova S.B. Nonlinear models of chemical kinetics. M.: KRASAND. 2011. 400 p. (in Russian).
19. Bykov V.I. Modeling of critical phenomena in chemical kinetics. M.: URSS. 2014. 328 p. (in Russian).
20. Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S. Chemical complexity via simple models. Berlin. New York: Germany. De Gruyter. 2018. 364 с.

Поступила в редакцию (Received) 13.07.2018

Принята к опубликованию (Accepted) 15.04.2019