

Для цитирования:

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.

For citation:

Fedotov V.Kh., Koltsov N.I. Method for determining quasi invariants in kinetics of chemical reactions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 72-76.

УДК 541.124/128

В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов

Владислав Харитонович Федотов (✉)

Кафедра информационных систем, Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова, Московский пр., 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015

E-mail: fvh@inbox.ru (✉)

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: koltsovni@mail.ru

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КВАЗИИНВАРИАНТОВ В КИНЕТИКЕ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Разработан метод определения приближенных кинетических соотношений (квазиинвариантов), связывающих константы равновесия многостадийных реакций с концентрациями реагентов, измеренными в нескольких нестационарных экспериментах (мультиэкспериментах). С помощью этого метода определены квазиинварианты для реакции окисления монооксида углерода, протекающей по разным механизмам.

Ключевые слова: химические реакции, стадийные схемы, законы сохранения, квазиинварианты, мультиэксперименты, правило расслоения, константы равновесия

V.Kh. Fedotov, N.I. Koltsov

Vladislav Kh. Fedotov (✉)

Department of Information Systems, Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, Russia, 428015

E-mail: fvh@inbox.ru (✉)

Nikolaiy I. Koltsov

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

E-mail: koltsovni@mail.ru

METHOD FOR DETERMINING QUASI INVARIANTS IN KINETICS OF CHEMICAL REACTIONS

A method was developed for determining the approximate kinetic relations (quasi-invariants), which connect equilibrium constants of multi-step reactions with reagent concentrations measured in several non-stationary experiments (multi-experiments). With this method use the quasi-invariants were defined for the oxidation reaction of carbon monoxide proceeding through different mechanisms.

Key words: chemical reactions, step schemes, conservation laws, quasi-invariants, multi-experiments, stratification rule, equilibrium constants

Одной из важных задач химической кинетики является поиск и исследование инвариантов сложных химических реакций [1-5], определяющих законы сохранения (ЗС) вещества. В химических системах существует два типа инвариантов – общие (фундаментальные) и частные (кинетические), отражающие специфику конкретных реакций. Фундаментальные инварианты выражаются линейными соотношениями между концентрациями реагентов, выполняются точно в любой момент времени, определяются стехиометрией реакции и не зависят от констант скоростей стадий, поэтому выписать их в явном виде несложно [1]. Кинетические инварианты выражают более сложные, нелинейные и менее очевидные связи между концентрациями и кинетическими параметрами реакций, выписать которые в точном виде удастся только для частных случаев [2-3]. В общем случае найти точные кинетические инварианты, как правило, невозможно, т.к. соответствующие обыкновенные дифференциальные уравнения (ОДУ), описывающие кинетику этих реакций, аналитически не интегрируются. В работах [4-5] предложен подход к установлению кинетических инвариантов химических реакций, основанный на проведении нестационарных экспериментов при двух различных начальных условиях (дуал-эксперименты). С помощью этого подхода для простых одностадийных реакций, ОДУ которых аналитически интегрируются, установлены точные инварианты, связывающие константы равновесия с концентрациями реагентов в этих экспериментах. Однако для реакций, протекающих через две и более стадии, этот подход неприменим, т.к. описывающие их кинетическое поведение ОДУ не интегрируются аналитически и для них не существуют точные кинетические инварианты. Для таких реакций возможны только приближенные инварианты (квазиинварианты). В данной статье разработан метод определения таких квазиинвариантов для сложных реакций и проиллюстрирована методика его применения и возможности на примере реакции окисления монооксида углерода, протекающей по разным механизмам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим в общем виде химическую реакцию

$$\sum_{ij} a_{ij} \mathbf{A}_j = \sum_{ij} b_{ij} \mathbf{B}_j,$$

протекающую в закрытой неравновесной системе через s стадий вида

$$a_{i1} \mathbf{A}_1 + a_{i2} \mathbf{A}_2 + \dots + a_{in} \mathbf{A}_n = b_{i1} \mathbf{B}_1 + b_{i2} \mathbf{B}_2 + \dots + b_{in} \mathbf{B}_n, \\ i=1, \dots, s,$$

где a_{ij} , b_{ij} – стехиометрические коэффициенты исходных веществ \mathbf{A}_j и продуктов \mathbf{B}_j (включая проме-

жуточные вещества). Динамика этой реакции в безградиентном реакторе описывается системой ОДУ

$$[A_j]' = \sum_i a_{ij}(r_{-i} - r_i), [B_j]' = \sum_i b_{ij}(r_i - r_{-i}), [A_j]_0 = [A_j(0)], [B_j]_0 = [B_j(0)], \quad (1)$$

где $j = 1, \dots, n$ – номера реагентов; $r_i = k_i \prod [A_j]^{a_{ij}}$, $r_{-i} = k_{-i} \prod [B_j]^{b_{ij}}$ – скорости элементарных стадий в прямом и обратном направлениях, определенные по закону действующих масс (с); k_i , k_{-i} – константы скоростей соответствующих стадий (с), $[A_j]$ и $[B_j]$ – концентрации реагентов (мол. доли); $[A_j]_0$ и $[B_j]_0$ – начальные условия (н.у.). Для этой реакции точные фундаментальные инварианты (линейные стехиометрические ЗС) легко определяются. Однако точные кинетические инварианты, выражающие нелинейные связи между концентрациями реагентов и константами скоростей стадий, можно найти только тогда, когда система ОДУ (2) аналитически интегрируется. При этом приближенные кинетические инварианты (квазиинварианты) можно найти без непосредственного интегрирования следующим образом. Разложим решения системы (2) вблизи начала эксперимента в ряд по времени $[A_j(t)] \approx [A_j]_0 + [A_j(0)]'t + \dots$, $[B_j(t)] \approx [B_j]_0 + [B_j(0)]'t + \dots$ и подставим в эти выражения значения производных, определенных с помощью (1):

$$[A_j(t)] \approx [A_j]_0 - \sum_i a_{ij}(r_{i0} - r_{-i0})t, [B_j(t)] \approx [B_j]_0 + \sum_i b_{ij}(r_{i0} - r_{-i0})t, \quad (2)$$

здесь r_{i0} , r_{-i0} – скорости стадий в начале эксперимента. Полученные соотношения позволяют найти приближенные кинетические инварианты реакции (1) с помощью нестационарных экспериментов (мультиэкспериментов), проводимых при двух и более различных независимых н.у. Условия проведения мультиэкспериментов и их состав определяются с учетом фундаментальных ЗС по следующему правилу (правило расслоения):

1. Определяем структуру квазиинвариантов.

Для этого выписываем константы равновесия всех элементарных стадий $K_i = k_i/k_{-i} = \prod_j ([B_j]^{b_{ij}}/[A_j]^{a_{ij}})$ в соответствии с принципом детального равновесия и разлагаем каждую из них на «линейный» и нелинейный сомножители

$$K_i = ([B_j]/[A_j]) \cdot \prod_j ([B_j]^{b_{ij}-1}/[A_j]^{a_{ij}-1}), \quad i=1, \dots, s. \quad (3)$$

Для стадий с взаимодействием различных веществ они могут быть выполнены несколькими способами, т.к. для них каждый сомножитель может быть образован из разных веществ. Максимальное число альтернативных разложений R_i константы равновесия каждой стадии равно произведению числа различных веществ в ее левой и правой частях.

2. Находим независимые фундаментальные ЗС. Их число m и вид определяется числом атомов веществ, участвующих в реакции.

3. Выбираем независимые н.у. Их число и состав определяются количеством независимых реагентов $p = n - m$.

4. Определяем число независимых экспериментов (мультиэкспериментов). Число мультиэкспериментов N равно числу независимых н.у.

5. Выбираем состав мультиэкспериментов. Для этого введем понятие «слоя», под которым будем понимать пару независимых граничных экспериментов $(+, -)_i$, первый из которых $(+)_i$ связан с k_i , а второй $(-)_i$ с k_{-i} . Минимальное число слоев, необходимое для определения квазиинвариантов всех стадий, равно числу стадий.

6. Определяем квазиинварианты стадий. Описанные мультиэксперименты позволяют найти наборы возможных альтернативных квазиинвариантов всех стадий (их число $\leq R_i$)

$$I_i(t) = ([B_j]_{+i}/[A_j]_{-i}) \cdot \prod_j ([B_j]_{-i}^{bij-1}/[A_j]_{+i}^{aij-1}), \quad i=1, \dots, s, \quad j=1, \dots, n. \quad (4)$$

Эти же выражения могут быть получены для каждого слоя формальной заменой в линейной части (3) B на B_{+i} , A на A_{-i} , а в нелинейной части B на B_{-i} , A на A_{+i} .

7. Определяем квазиинварианты реакции. Всевозможные произведения выражений (4) по всем стадиям реакции (1) дают альтернативные брутто-квазиинварианты (их число $\leq \prod R_i$):

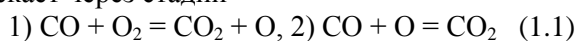
$$I(t) \equiv \prod I_i(t) \approx \prod K_i = K, \quad i=1, \dots, s. \quad (5)$$

Искомыми квазиинвариантами являются только те из соотношений (4)-(5), значения которых равны соответствующей константе равновесия в начале и конце мультиэкспериментов (критерий «улитки»)

$$I_i(0) = I_i(\infty) = K_i, \quad I(0) = I(\infty) \approx K, \quad i=1, \dots, s, \quad (6)$$

Форма улитки характеризует точность квазиинварианта и зависит от степени нелинейности и соотношения констант скоростей элементарных стадий. Для линейных механизмов улитка «сплющивается», а для нелинейных – «расширяется» по вертикали. Из соотношения (5) следует, что максимальная точность квазиинварианта достигается при выполнении условия $|I'(t)| < 1$. Анализ показал, что для линейных реакций это условие всегда выполняется, и квазиинварианты становятся точными. Приведем примеры нахождения квазиинвариантов с помощью мультиэкспериментов и правила расслоения для реакции окисления монооксида углерода.

Пример 1. Пусть реакция окисления CO протекает через стадии



и описывается динамической моделью

$$\begin{aligned} [\text{CO}]' &= -r_2 - r_1, & [\text{O}]' &= -r_2 + r_1, & [\text{O}_2]' &= -r_1, \\ [\text{CO}_2]' &= r_2 + r_1, \end{aligned} \quad (1.2)$$

где $r_2 = k_2[\text{CO}][\text{O}] - k_{-2}[\text{CO}_2]$, $r_1 = k_1[\text{CO}][\text{O}_2] - k_{-1}[\text{CO}_2][\text{O}]$. Модель (1.2) характеризуется двумя стехиометрическими ЗС

$$[\text{CO}] + [\text{CO}_2] = 1, \quad [\text{O}] + 2[\text{O}_2] + [\text{CO}_2] = 2 \quad (1.3)$$

и двумя независимыми реагентами. Уравнения (1.2) – (1.3) аналитически не интегрируются. Найдем квазиинварианты с помощью мультиэкспериментов и правила расслоения. Выпишем константы равновесия стадий $K_1 = [\text{CO}_2][\text{O}]/([\text{CO}][\text{O}_2])$, $K_2 = [\text{CO}_2]/([\text{CO}][\text{O}])$ и разложим их на «линейный» и нелинейный сомножители. Согласно (3) получим четыре альтернативных разложения константы K_1 и два разложения константы K_2 :

$$\begin{aligned} K_1 &= ([\text{CO}_2]/[\text{O}_2])([\text{O}]/[\text{CO}]), \\ K_1 &= ([\text{O}]/[\text{O}_2])([\text{CO}_2]/[\text{CO}]), \end{aligned} \quad (1.4)$$

$$K_1 = ([\text{CO}_2]/[\text{CO}])([\text{O}]/[\text{O}_2]),$$

$$K_1 = ([\text{O}]/[\text{CO}])([\text{CO}_2]/[\text{O}_2]),$$

$$K_2 = ([\text{CO}_2]/[\text{CO}])(1/[\text{O}]), \quad K_2 = ([\text{CO}_2]/[\text{O}])(1/[\text{CO}]).$$

Различные сочетания произведений $K_1 K_2$ дают восемь вариантов разложений константы равновесия K реакции окисления CO. Определим условия граничных экспериментов. Число независимых веществ $p = 2$ позволяет провести максимум четыре независимых граничных эксперимента $N = 4$. Состав двух слоев (по два эксперимента в каждом слое) выберем согласно пункта 5 правила расслоения. Первый слой обозначим кодами + и -, а второй слой обозначим кодами * и #. Концентрации реагентов вблизи начала эксперимента находим по формулам (2) с учетом (1.2) – (1.3) (табл. 1). Из первого и второго слоев табл. 1 следует два альтернативных набора квазиинвариантов, удовлетворяющих критерию улитки

$$\begin{aligned} I_1 &\equiv ([\text{CO}_2]_{+}/[\text{O}_2]_{-})([\text{O}]_{-}/[\text{CO}]_{+}), \\ I_2 &\equiv ([\text{CO}_2]_{*}/[\text{CO}]_{\#})(1/[\text{O}]_{*}), \quad I \equiv I_2 I_1. \end{aligned} \quad (1.5)$$

$$\begin{aligned} I_1 &\equiv ([\text{O}]_{+}/[\text{O}_2]_{-})([\text{CO}_2]_{-}/[\text{CO}]_{+}), \\ I_2 &\equiv ([\text{CO}_2]_{*}/[\text{CO}]_{\#})(1/[\text{O}]_{*}), \quad I \equiv I_2 I_1. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Таблица 1
Мультиэксперименты для схемы (1.1) и ЗС (1.3)
Table 1. Multi experiments for scheme (1.1) and law conservation (1.3)

| Слой | Эксперимент | Код | $[\text{CO}]_0$ | $[\text{O}]_0$ | $[\text{O}_2]_0$ | $[\text{CO}_2]_0$ | $[\text{CO}]$ | $[\text{O}]$ | $[\text{O}_2]$ | $[\text{CO}_2]$ |
|------|-------------|-----|-----------------|----------------|------------------|-------------------|----------------------|--------------|----------------|-----------------|
| 1 | 1 | + | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | $k_1 t$ | 1 | $k_1 t$ |
| | 2 | - | 0 | 1 | 0 | 1 | $(k_{-2} + k_{-1})t$ | 1 | $k_{-1} t$ | 1 |
| 2 | 3 | * | 1 | 2 | 0 | 0 | 1 | 2 | 0 | $2k_2 t$ |
| | 4 | # | 0 | 0 | 1/2 | 1 | $k_{-2} t$ | $k_{-2} t$ | 1/2 | 1 |

Численные иллюстрации квазиинварианта (1.5) для условий мультиэкспериментов, соответ-

ствующих табл. 1 и модельным значениям констант скоростей стадий, приведены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что квазиинвариант (1.5) равен константе равновесия в начале и конце переходного процесса и имеет форму улитки. Анализ показал, что квазиинвариант (1.6) отличается от (1.5) только величиной отклонения от константы равновесия (точностью). Остальные альтернативные разложения константы равновесия (1.4) не удовлетворяют критерию улитки и поэтому не являются квазиинвариантами. Отметим, что результаты мультиэкспериментов, приведенные на рис. 1, можно применить для решения обратной задачи - определения значений констант скоростей стадий механизма (1.1). Так из табл. 1 вблизи начала эксперимента следует:

$$\begin{aligned} [\text{CO}_2]_{*}/[\text{O}]_{+} &\approx [\text{CO}_2]_{*}/[\text{CO}_2]_{+} \rightarrow 2k_2/k_1, \\ [\text{CO}_2]_{*}/[\text{O}_2]_{-} &\rightarrow 2k_2/k_{-1}, \\ [\text{CO}]_{\#}/[\text{O}]_{+} &\approx [\text{CO}]_{\#}/[\text{CO}_2]_{+} \approx [\text{O}]_{\#}/[\text{O}]_{+} \approx [\text{O}]_{\#}/[\text{CO}_2]_{+} \rightarrow k_{-2}/k_1, \\ [\text{CO}]_{-}/[\text{CO}_2]_{+} &\approx [\text{CO}]_{-}/[\text{O}]_{+} \rightarrow (k_{-2}+k_{-1})/k_1, \\ [\text{CO}]_{-}/[\text{O}_2]_{-} &\rightarrow (k_{-2}+k_{-1})/k_{-1}, \\ [\text{CO}]_{-}/[\text{CO}_2]_{*} &\rightarrow (k_{-2}+k_{-1})/2k_2, \\ [\text{CO}]_{-}/[\text{CO}]_{\#} &\approx [\text{CO}]_{-}/[\text{O}]_{\#} \rightarrow (k_{-2}+k_{-1})/k_{-2}. \end{aligned}$$

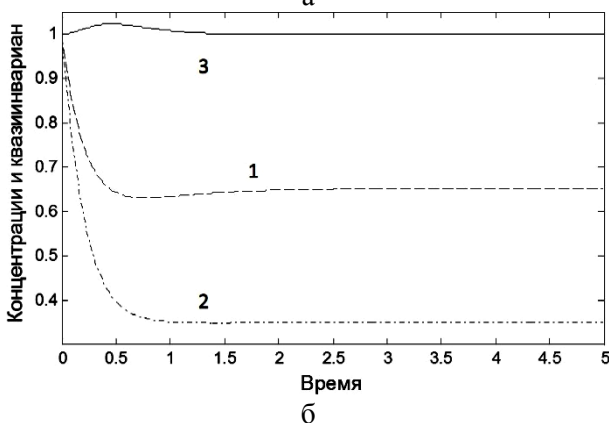
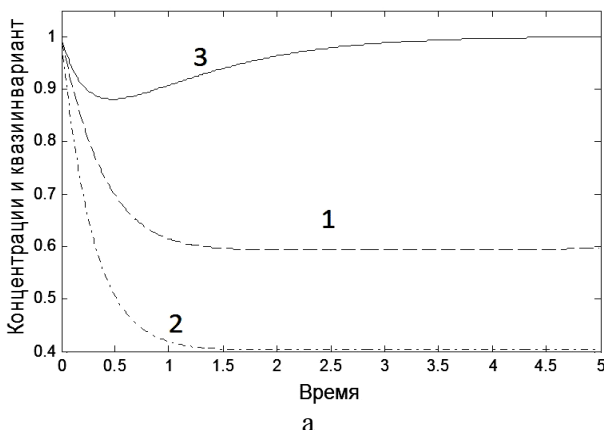
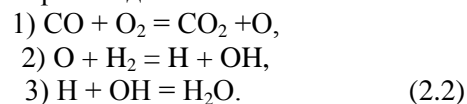


Рис. 1. Зависимости $[\text{CO}_+](t)$, $[\text{CO}_2-](t)$ и $I(t)$ для реакции (1.1) при: а) $k_1=1$; $k_{-1}=1$; $k_2=1$; $k_{-2}=1 \text{ с}^{-1}$; б) $k_1=2$; $k_{-1}=1$; $k_2=1$; $k_{-2}=2 \text{ с}^{-1}$.
1 – $[\text{CO}_+]$, 2 – $[\text{CO}_2-]$, 3 – I

Fig. 1. Dependences $[\text{CO}_+](t)$, $[\text{CO}_2-](t)$ and $I(t)$ for reaction (1.1): а) $k_1=1$; $k_{-1}=1$; $k_2=1$; $k_{-2}=1 \text{ s}^{-1}$; б) $k_1=2$; $k_{-1}=1$; $k_2=1$; $k_{-2}=2 \text{ s}^{-1}$.
1 – $[\text{CO}_+]$, 2 – $[\text{CO}_2-]$, 3 – I

Для мультиэкспериментов, приведенных на рис. 1а, эти соотношения дают следующие приближенные равенства $2k_2/k_1 \approx 1,96$, $2k_2/k_{-1} \approx 1,96$, $k_{-2}/k_1 \approx 1,01$, $(k_{-2}+k_{-1})/k_1 \approx 1,99$, $(k_{-2}+k_{-1})/k_{-1} \approx 1,99$, $(k_{-2}+k_{-1})/2k_2 \approx 1,01$, $(k_{-2}+k_{-1})/k_{-2} \approx 1,98$, из которых определяются значения констант скоростей элементарных стадий $k_1 \approx k_{-1} \approx k_2 \approx k_{-2} \approx 1 \text{ с}^{-1}$, которые практически совпадают с модельными значениями констант скоростей стадий. Аналогично для мультиэкспериментов на рис. 1б получим $2k_2/k_1 \approx 1,01$, $2k_2/k_{-1} \approx 1,98$, $k_{-2}/k_1 \approx 2,01$, $(k_{-2}+k_{-1})/k_1 \approx 1,52$, $(k_{-2}+k_{-1})/k_{-1} \approx 3,02$, $(k_{-2}+k_{-1})/2k_2 \approx 1,49$, $(k_{-2}+k_{-1})/k_{-2} \approx 1,51$, откуда находим $k_1 \approx 2$; $k_{-1} \approx 1$; $k_2 \approx 1$; $k_{-2} \approx 2 \text{ с}^{-1}$.

Пример 2. Рассмотрим реакцию совместного окисления CO и H₂
 $\text{CO} + \text{O}_2 + \text{H}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, (2.1)
 протекающую через стадии



Запишем динамическую модель реакции (2.1) для механизма (2.2)

$$[\text{CO}]' = -r_1, [\text{O}]' = r_1 - r_2, [\text{O}_2]' = -r_1, [\text{CO}_2]' = r_1, \quad (2.3)$$

$$[\text{H}_2]' = -r_2, [\text{H}]' = r_2 - r_3, [\text{OH}]' = r_2 - r_3, [\text{H}_2\text{O}]' = r_3,$$

где $r_1 = k_1[\text{CO}][\text{O}_2] - k_{-1}[\text{CO}_2][\text{O}]$, $r_2 = k_2[\text{O}][\text{H}_2] - k_{-2}[\text{H}][\text{OH}]$, $r_3 = k_3[\text{H}][\text{OH}] - k_{-3}[\text{H}_2\text{O}]$. В модели (2.3) имеется пять линейных стехиометрических ЗС

$$[\text{CO}] + [\text{CO}_2] = 1, [\text{O}_2] + [\text{CO}_2] = 1, \quad (2.4)$$

$$[\text{H}_2] + [\text{OH}] + [\text{H}_2\text{O}] = 1, [\text{H}] = [\text{OH}], [\text{O}] + [\text{O}_2] - [\text{H}_2] = 1$$

и три независимых вещества, что допускает проведение для реакции (2.1) до шести независимых граничных экспериментов. Согласно пункта 5 правила расслоения, разделим эксперименты на три слоя по два эксперимента (+, -), (*, #) и (**, ##) так, чтобы каждый эксперимент слоя был связан с константами скоростей соответствующих стадий, см. табл. 2. Из табл. 2 следуют различные наборы альтернативных квазиинвариантов реакции (2.2), удовлетворяющих критерию улитки (приведем два из них):

$$\begin{aligned} I_1 &\equiv ([\text{CO}_2]_{+}/[\text{O}_2]_{-})([\text{O}]_{-}/[\text{CO}]_{+}), \\ I_2 &\equiv ([\text{H}]_{*}/[\text{H}_2]_{\#})/([\text{OH}]_{\#}/[\text{O}]_{*}), \end{aligned} \quad (2.5)$$

$$I_3 \equiv ([\text{H}_2\text{O}]_{**}/[\text{H}]_{\#\#})(1/[\text{OH}]_{**}), I \equiv I_1 I_2 I_3.$$

$$\begin{aligned} I_1 &\equiv ([\text{CO}_2]_{+}/[\text{CO}]_{-})([\text{O}]_{-}/[\text{O}_2]_{+}), \\ I_2 &\equiv ([\text{OH}]_{*}/[\text{H}_2]_{\#})/([\text{H}]_{\#}/[\text{O}]_{*}), \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$I_3 \equiv ([\text{H}_2\text{O}]_{**}/[\text{OH}]_{\#\#})(1/[\text{H}]_{**}), I \equiv I_1 I_2 I_3. \text{ и т.д.}$$

Результаты численного анализа соотношений (2.5) для условий мультиэкспериментов из табл. 2 приведены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что квазиинвариант (2.5) равен константе равновесия в начале и в конце переходного процесса и имеет форму улитки. Анализ показал, что квазиинвариант (2.6) полностью совпадает с (2.5) и они одина-

ково точны. Остальные альтернативные квазиинварианты имеют аналогичную динамику и отличаются только точностью. Результаты мультиэкспериментов, приведенные на рис. 2, можно применить для решения обратной задачи. Так, из табл. 2 следуют соотношения на комплексы кон-

стант скоростей стадий $[\text{CO}_2]_+ / [\text{O}]_{\#} \rightarrow k_1 / (k_1 + k_{-2})$ и др., которые могут использоваться для определения значений констант скоростей стадий механизма (2.2) аналогично тому, как это было показано в предыдущем примере.

Таблица 2

Мультиэксперименты для схемы (2.2) и ЗС (2.4)
Table 2. Multi experiments for scheme (2.2) and law conservation (2.4)

| Код | $[\text{CO}]_0$ | $[\text{O}]_0$ | $[\text{O}_2]_0$ | $[\text{CO}_2]_0$ | $[\text{H}_2]_0$ | $[\text{H}]_0$ | $[\text{OH}]_0$ | $[\text{H}_2\text{O}]_0$ | CO | O | O ₂ | CO ₂ | H ₂ | H | OH | H ₂ O |
|-----|-----------------|----------------|------------------|-------------------|------------------|----------------|-----------------|--------------------------|-------------|--------------------|----------------|-----------------|----------------|------------|------------|------------------|
| + | 1 | 1 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | $k_1 t$ | 1 | $k_2 t$ | $k_2 t$ | 0 |
| - | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 1 | $k_{-1} t$ | 1 | $k_{-1} t$ | 1 | 0 | $k_{-3} t$ | $k_{-3} t$ | 1 |
| * | 0 | 2 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | $2k_{-1} t$ | 2 | $2k_{-1} t$ | 1 | 1 | $2k_2 t$ | $2k_2 t$ | 0 |
| # | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 | 1 | $(k_1 + k_{-2}) t$ | 1 | $k_1 t$ | $k_{-2} t$ | 1 | 1 | 0 |
| ** | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | 0 | $k_{-1} t$ | 1 | $k_{-1} t$ | 1 | $k_{-2} t$ | 1 | 1 | $k_3 t$ |
| ## | 1 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | $k_1 t$ | 1 | $k_1 t$ | 0 | $k_{-2} t$ | $k_{-2} t$ | 1 |

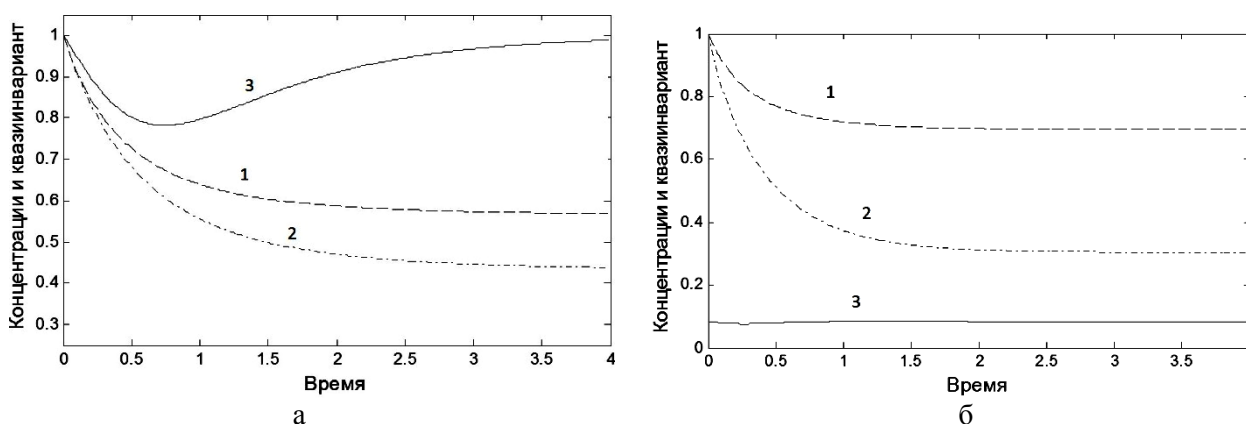


Рис. 2. Зависимости $[\text{CO}_+]_+(t)$, $[\text{CO}_2-]_-(t)$ и $I(t)$ для реакции (2.2) при: а) $k_1=1$; $k_{-1}=1$; $k_2=1$; $k_{-2}=1$; $k_3=1$; $k_{-3}=1$ с⁻¹; б) $k_1=1$; $k_{-1}=2$; $k_2=1$; $k_{-2}=3$; $k_3=1$; $k_{-3}=2$ с⁻¹. 1 – $[\text{CO}_+]_+$, 2 – $[\text{CO}_2-]_-$, 3 – I
Fig. 2. Dependences $[\text{CO}_+]_+(t)$, $[\text{CO}_2-]_-(t)$ and $I(t)$ for reaction (2.2): а) $k_1=1$; $k_{-1}=1$; $k_2=1$; $k_{-2}=1$; $k_3=1$; $k_{-3}=1$ s⁻¹; б) $k_1=1$; $k_{-1}=2$; $k_2=1$; $k_{-2}=3$; $k_3=1$; $k_{-3}=2$ s⁻¹. 1 – $[\text{CO}_+]_+$, 2 – $[\text{CO}_2-]_-$, 3 – I

Таким образом, нами разработан метод определения квазиинвариантов, связывающих константы равновесия многостадийных реакций с концентрациями реагентов, измеренными в нескольких нестационарных экспериментах. Эти квазиин-

варианты могут рассматриваться как новые нестационарные характеристики, которые могут быть использованы при решении обратной задачи химической кинетики для сложных реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корзухин М.Д. // Журн. физ. хим. 1972. Т. 46. № 7. С. 1845.
2. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х. // Журн. физ. хим. 1992. Т. 66. № 12. С. 3219.
3. Кольцов Н.И., Алексеев Б.В., Федотов В.Х. // Журн. физ. хим. 1988. Т. 62. № 11. С. 3069.
4. Yablonsky G.S., Constales D., Marin G.B. // Chem. Eng. Sci. 2011. V. 66. P. 111.
5. Constales D., Yablonsky G.S., Marin G.B. // Chem. Eng. Sci. 2012. V. 73. P. 20.

REFERENCES

1. Korzukhin M.D. // Zhurn. Fizich. Khim. 1972. V. 46. N 7. P. 1845 (in Russian).
2. Alekseev B.V., Koltsov N.I., Fedotov V.Kh. // Zhurn. Fizich. Khim. 1992. V. 66. N 12. P. 3219 (in Russian).
3. Koltsov N.I., Alekseev B.V., Fedotov V.Kh. // Zhurn. Fizich. Khim. 1988. V. 2. N 11. P. 3069 (in Russian).
4. Yablonsky G.S., Constales D., Marin G.B. // Chem. Eng. Sci. 2011. V. 66. P. 111.
5. Constales D., Yablonsky G.S., Marin G.B. // Chem. Eng. Sci. 2012. V. 73. P. 20.

Поступила в редакцию 26.02.2016
Принята к опубликованию 28.04.2016

Received 26.02.2016
Accepted 28.04.2016