

ВЛИЯНИЕ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СТАДИЙ НА ДИНАМИКУ СОПРЯЖЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В.Х. Федотов, Н.И. Кольцов, П.М. Косьянов

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 *

Петр Михайлович Косьянов

Кафедра гуманитарно-экономических и естественнонаучных дисциплин филиала Тюменского индустриального университета в г. Нижневартовске, Западный промышленный узел, Панель 20, ул. Ленина, 2/П, стр. 9, Тюменская область, ХМАО-Югра, Нижневартовск, Западный промышленный узел, Российская Федерация, 628616

E-mail: kospiter2012@yandex.ru

Химические реакции, протекающие по нелинейным механизмам, содержащим стадии взаимодействия различных реагентов (обратные связи), могут демонстрировать необычные кинетические свойства - множественность равновесий (гистерезисы различной формы на зависимостях «скорость-параметр»), изменение времени движения к равновесиям (медленные или быстрые релаксации), незатухающие колебания (регулярные, нерегулярные) и др. Все эти критические явления, как правило, связаны с возникновением неустойчивых равновесий в исследуемых реакциях. С кинетической точки зрения одной из основных причин неустойчивости является наличие в механизме реакции автокаталитических стадий. Поэтому представляет интерес исследовать влияние автокаталитических стадий на кинетику химических реакций, особенно вдали от равновесия. В связи с этим в данной работе сопоставлены динамические характеристики типовых сопряженных реакций, протекающих по неавтокаталитическим и автокаталитическим механизмам в изотермическом реакторе идеального смешивания в одинаковых условиях. Показано, что кинетика этих реакций отличается: автокатализ может сдвигать равновесие, изменять время релаксации и скорость типовых реакций. В необратимой последовательной реакции (вдали от равновесия) автокатализ сдвигает равновесие в сторону увеличения доли занятой поверхности катализатора и скорости реакции - преобладает положительный автокатализ. По мере нарастания обратимых процессов равновесие сдвигается в другую сторону, реакция замедляется и начинает преобладать автоингибирование. В параллельных сопряженных реакциях отрицательный автокатализ не наблюдается. В обоих типах рассмотренных сопряженных реакций максимальное положительное изменение концентраций и скорости за счет автокатализа наблюдается, когда эти реакции необратимы.

Ключевые слова: автокаталитические стадии, сопряженные химические реакции, динамика, положительный автокатализ, автоингибирование

Для цитирования:

Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Косьянов П.М. Влияние автокаталитических стадий на динамику сопряженных химических реакций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 14–20

For citation:

Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I., Kosianov P.M. Influence of the autocatalytic stages on the dynamics of conjugated chemical reactions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 2. P. 14–20

INFLUENCE OF THE AUTOCATALYTIC STAGES ON THE DYNAMICS OF CONJUGATED CHEMICAL REACTIONS

V.Kh. Fedotov, N.I. Kol'tsov, P.M. Kosianov

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 *

Petr M. Kosianov

Department of humanitarian, Economic and Natural Sciences, the Branch of the Federal State Educational Institution "Tyumen Industrial University" in Nizhnevartovsk, Western Industrial Hub, Panel 20, Lenina st., 2/P, building 9, Tyumen Region, Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug-Yugra, Nizhnevartovsk, 628616, Russia
E-mail: kospiter2012@yandex.ru

Chemical reactions occurring on nonlinear mechanisms, containing the stage of interaction of various reagents (feedback), can exhibit unusual kinetic properties - the multiplicity of equilibria (hysteresis of different shape dependency on the «velocity-parameter»), change the time of the motion to the equilibrium (slow or fast relaxation), sustained oscillations (regular, irregular), etc. All these critical phenomena are usually associated with the appearance of unstable equilibria in the reactions under study. From the kinetic point of view, one of the main causes of instability is the presence of autocatalytic stages in the reaction mechanism. Therefore, it is interesting to study the effect of autocatalytic stages on the kinetics of chemical reactions, especially far from equilibrium. In this regard, the dynamic characteristics of typical conjugate reactions occurring by non-autocatalytic and autocatalytic mechanisms in an isothermal reactor of ideal mixing under the same conditions are compared in this paper. It is shown that the kinetics of these reactions is different: autocatalysis can shift the equilibrium, change the relaxation time and the rate of reactions. In an irreversible consecutive reaction (far from equilibrium) autocatalysis shifts the equilibrium in the direction of increasing the proportion occupied by the surface of the catalyst and the reaction rate dominated by positive autocatalysis. As the reversible processes increase, the balance shifts to the other side, the reaction slows down and autoinhibition begins to prevail. In parallel conjugate reactions, negative autocatalysis is not observed. In both types of the considered conjugate reactions, the maximum positive change in concentrations and velocity due to autocatalysis observed when these reactions are irreversible.

Key words: autocatalytic stages, conjugated chemical reactions, dynamics, positive autocatalysis, autoinhibition

ВВЕДЕНИЕ

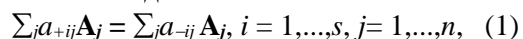
В химической кинетике существуют и используются различные определения автокатализа [1-7]. В узком смысле, автокатализ – это ускорение реакции, обусловленное накоплением конечного или промежуточного продукта, обладающего каталитическим действием в данной реакции [1-3]. В широком смысле, автокатализ – самоускорение химического процесса, вызванное изменением системы вследствие протекания реакции [1] или ее самозатормаживание (автоингибирование) [2]. В данной работе под автокатализом понимается любое изменение скорости реакции (в ту или другую сторону) из-за наличия стадии, в которой один (любой) из реагентов одновременно является исход-

ным веществом и продуктом реакции (в т.ч. промежуточным). Простейшая автокаталитическая реакция может быть описана стадией вида $A + mB \rightarrow nB$, $n > m > 0$. Скорость такой реакции по мере накопления B возрастает, но по мере расходования A – снижается, т.е. автокатализ и автоингибирование тесно связаны (самосопряжены) [1-3]. Типовая кинетическая кривая автокатализа конечным продуктом реакции имеет S-образную форму и включает: период индукции (скорость мала), ускорение (быстрый рост скорости), точку максимума и плавное замедление. В общем случае, кинетика автокаталитических реакций может быть как угодно сложной [1-22]. Впервые бимолекулярные автокаталитические стадии вида $A + B = 2B$, по-видимому, использовали А. Лотка и В. Вольтерра, см.

например, [3, 4], для описания колебательных химических реакций. Тримолекулярные автокаталитические стадии вида $A + 2B = 3B$ применялись в работах школы И. Пригожина [4] для описания автоколебаний в химических реакциях (модели «брюсселятор» и «орегонатор»). В [5-22] исследована связь автокатализа с устойчивостью, критическими явлениями и временами релаксации. Найдены простейшая реакция с множественностью равновесий (автокаталитический «триггер») 1) $A + Z = X$, 2) $X + 2Z \rightarrow 3Z + B$ и простейшая реакция с автоколебаниями (автокаталитический «осциллятор») 1) $A + Z = X$, 2) $X \rightarrow Y$, 3) $Y + 2Z \rightarrow 3Z + B$, получены различные критерии неустойчивости и множественности равновесий [8-19], оценены времена релаксации различных классов реакций [20-22]. В результате проведенных исследований стала понятна особая роль автокаталитических стадий в кинетике химических реакций в равновесных и неравновесных условиях. Однако, сравнение сопряженных (автокаталитического и неавтокаталитического) механизмов протекания одной и той же реакции, особенно вдали от равновесия, в литературе не рассматривалось. В связи с этим исследуем влияние автокаталитических стадий на динамику сопряженных химических реакций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

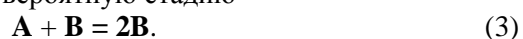
Пусть реакция с участием n реагентов A_j , в зависимости от совокупности факторов, может протекать по двум связанным (самосопряженным) механизмам. Первый из них «неавтокаталитический» включает s стадий



где $a_{\pm ij} \geq 0$, $a_{+ij} a_{-ij} = 0$ – стехиометрические коэффициенты. Второй «автокаталитический» протекает по той же схеме (1), но отличается одной стадией (пусть ее номер i^*), в которой один из реагентов является исходным веществом и продуктом, т.е. $a_{+i^*j} a_{-i^*j} \neq 0$. Простейшие стадии с автокатализом могут быть записаны в виде



где B – один из реагентов. На практике для стадии (2) возможны следующие варианты $A + B = B$, $A + B = 2B$, $A + B = 3B$ и $A + 2B = 3B$. Сравним кинетику пар связанных «неавтокаталитических» (1) и «автокаталитических» (2) реакций, включающих наиболее вероятную стадию



Скорости таких пар сопряженных реакций в реакторе идеального смешения (РИС) соответственно описываются обыкновенными дифференциальными уравнениями (ОДУ)

$$dA_j/dt = \sum_i (a_{-ij} - a_{+ij}) r_i, \quad (4)$$

$$dA_{i^*j}/dt = \sum_i (a_{-ij} - a_{+ij}) r_i^*, \quad (5)$$

где A_j и A_{i^*j} – концентрации реагентов A_j в неавтокаталитических и автокаталитических реакциях, мол. доли; t – время, с; \sum_i – сумма по стадиям; $r_i \equiv k_{+ij} A_j^{a_{+ij}} - k_{-ij} A^{a_{-ij}}$ – скорость i -ой стадии неавтокаталитической реакции, $1/c$; $r_i^* \equiv k_{+ij} A_j^{a_{+ij}} - k_{-ij} A^{a_{-ij}}$ – скорость i -ой стадии автокаталитической реакции, $1/c$; $k_{+ij} > 0$, $k_{-ij} \geq 0$ – константы скоростей прямых и обратных стадий, $1/c$; $A_j(t_0) = A_{j0}$ – начальные условия (н.у.); t_0 – начальное время. Уравнения (4) и (5) одинаковы по форме, но отличаются содержанием. Концентрации реагентов в них изменяются по разным законам, а скорость автокаталитической стадии r_{i^*} содержит дополнительный множитель B в степени $\Delta \equiv a_{-i^*j} - a_{+i^*j}$ и может быть записана в виде

$$r_{i^*} = (k_{+i^*j} A_j^{a_{+i^*j}} - k_{-i^*j} A^{a_{-i^*j}}) B^\Delta. \quad (6)$$

В закрытых системах выполняется неравновесный закон сохранения (ЗС)

$$\sum_j A_j(t) = \sum_j A_j^*(t) = 1, \quad (7)$$

здесь \sum_i – сумма по реагентам, причем есть только одно устойчивое равновесие [23], координаты которого $A_{j\infty}$ и $A_{i^*j\infty}$ находятся из уравнений

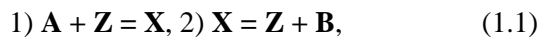
$$dA_j/dt = dA_{i^*j}/dt = 0. \quad (8)$$

В открытых системах ЗС (7) может не выполняться и может существовать несколько физических устойчивых равновесий [10-22]. Длительность реакции характеризуют времена релаксации: линейное τ (вблизи равновесия)

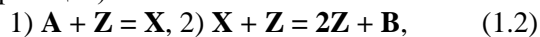
$$\tau = 1/|\operatorname{Re}(\lambda)|, \quad (9)$$

(λ – собственное число с минимальной действительной частью) и нелинейное $\tau_{\text{нел}}$ (в ходе всей реакции) [20-22]. Сравним с помощью (1)-(9) динамику типовых пар сопряженных неавтокаталитических и автокаталитических реакций, протекающих при одинаковых условиях (константах скоростей стадий). Для этого сопоставим число и координаты их равновесий, времена релаксации, концентрации и скорости в различные моменты времени.

Пример 1. Пусть каталитическая реакция $A = B$ протекает по линейной последовательной схеме без автокатализа



или нелинейной автокаталитической схеме (сопряженная реакция)



где A и B – основные вещества; X и Z – промежуточное соединение и катализатор. В открытой квазистационарной по основным веществам системе схеме (1.1) соответствует линейное ОДУ (4), которое принимает вид

$$x' = r_1 - r_2, z' = -r_1 + r_2, \quad (1.3)$$

а схеме (1.2) – нелинейное ОДУ (5), которое принимает вид

$$x^* ' = r^*_{1} - r^*_{2}, z^* ' = -r^*_{1} + r^*_{2}, \quad (1.4)$$

где x и z – неравновесные концентрации занятой и свободной поверхности катализатора в реакции (1.1), доли; x^* и z^* – аналогичные концентрации в реакции (1.2); $r_1 = w_1z - w_{-1}x$, $r_2 = w_2x - w_{-2}z$, $r^*_{1} = w_1z^* - w_{-1}x^*$, $r^*_{2} = w_2x^*z^* - w_{-2}z^{*2}$ – скорости стадий; $w_1 = k_1A$, $w_{-1} = k_{-1}$, $w_2 = k_2$, $w_{-2} = k_{-2}B$ – частоты стадий; k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2} – константы скоростей стадий; A и B – концентрации основных веществ. Из (1.3) и (1.4) следует, что для обеих систем (1.3) и (1.4) ЗС (7) запишется

$$x + z = x^* + z^* = 1, \quad (1.5)$$

что позволяет исключить одно из уравнений в каждой из этих систем.

Сравним вначале равновесные характеристики систем (1.3) и (1.4). В неавтокаталитической системе (1.3) есть только одно внутреннее равновесие

$$x_{\infty} = (w_1 + w_{-2})/W, z_{\infty} = (w_{-1} + w_2)/W, \quad (1.6)$$

где $W \equiv w_1 + w_{-1} + w_2 + w_{-2}$. Система (1.4) тоже имеет одно физическое равновесие

$$x^*_{\infty} = [(W + w_{-2}) - E]/[2(w_2 + w_{-2})], z^*_{\infty} = [(w_2 - w_1 - w_{-1}) + E]/[2(w_2 + w_{-2})], \quad (1.7)$$

где $E \equiv [w_{-1}^2 + 2w_{-1}w_2 + 2w_{-1}w_1 + 4w_{-1}w_{-2} + (w_1 - w_2)^2]^{0.5}$. Анализ показал, что при $w_1w_2 = w_{-1}w_{-2}$ эти равновесия совпадают ($x^*_{\infty} = x_{\infty}$ и $z^*_{\infty} = z_{\infty}$). Если же $w_1w_2 > w_{-1}w_{-2}$,

$$w_1w_2 > w_{-1}w_{-2}, \quad (1.8)$$

то равновесная концентрация промежуточного вещества в реакции с автокатализом (1.2) будет больше, чем в реакции без автокатализа (1.1) – $x^*_{\infty} > x_{\infty}$, а доля свободной поверхности катализатора – меньше, $z^*_{\infty} < z_{\infty}$. И наоборот, если критерий (1.8) не выполняется, то $x^*_{\infty} < x_{\infty}$ и $z^*_{\infty} > z_{\infty}$.

Линейные времена релаксации (9) реакций (1.1) и (1.2) тоже различны

$$\tau = 1/(w_1 + w_{-1} + w_2 + w_{-2}), \tau^* = 1/(w_1 + w_{-1} + w_{-2}). \quad (1.9)$$

Из (1.9) следует, что автокатализ увеличивает время релаксации реакции

$$\Delta\tau \equiv \tau^* - \tau > 0. \quad (1.10)$$

При этом, общее время релаксации, как правило, тоже увеличивается.

Неравновесная динамика реакций (1.1) и (1.2) определяется уравнениями

$$x(t) = x_{\infty}(1 - \exp(-Wt)), z(t) = 1 - x(t), \quad (1.11)$$

$$x^*(t) = \{b + \operatorname{tg}[tD/2 + \operatorname{arctg}(-b/D)]D\}/2a, z^*(t) = 1 - x^*(t), \quad (1.12)$$

где $a \equiv w_2 + w_{-2}$, $b \equiv W + w_{-2}$, $c \equiv w_1 + w_{-2}$, $D \equiv (4ca - b^2)^{0.5}$.
 $r(t) \equiv r_1(t) - r_2(t) = (w_1 + w_{-2})\exp(-Wt), \quad (1.13)$

$$r^*(t) \equiv r^*_{1}(t) - r^*_{2}(t) = w_1z^* - w_{-1}x^* - w_2x^*z^* + w_{-2}z^{*2}. \quad (1.14)$$

Приращения концентраций и скорости, обусловленные автокатализом, равны $\Delta x(t) \equiv x^*(t) - x(t)$, $\Delta r(t) \equiv r^*(t) - r(t)$. (1.15)

Анализ соотношений (1.6)-(1.15) показал, что динамика приращений зависит от обратимости сопряженных реакций (1.1) и (1.2), рис. 1-3 (размерности переменных на этих и последующих рисунках приведены выше в тексте статьи).

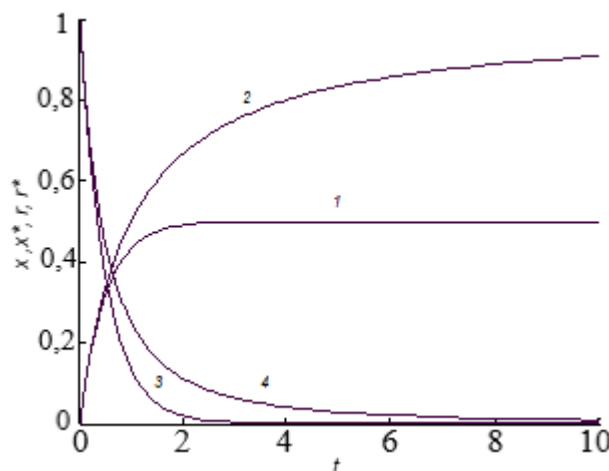


Рис. 1. Положительный автокатализ. Концентрации и скорости сопряженных реакций (1.1) и (1.2) при $w_1=w_2=1$, $w_{-1}=w_{-2}=0$: 1 – $x(t)$; 2 – $x^*(t)$; 3 – $r(t)$; 4 – $r^*(t)$

Fig. 1. Positive autocatalysis. Concentrations and rates of conjugate reactions (1.1) and (1.2) at $w_1=w_2=1$, $w_{-1}=w_{-2}=0$: 1 – $x(t)$; 2 – $x^*(t)$; 3 – $r(t)$; 4 – $r^*(t)$

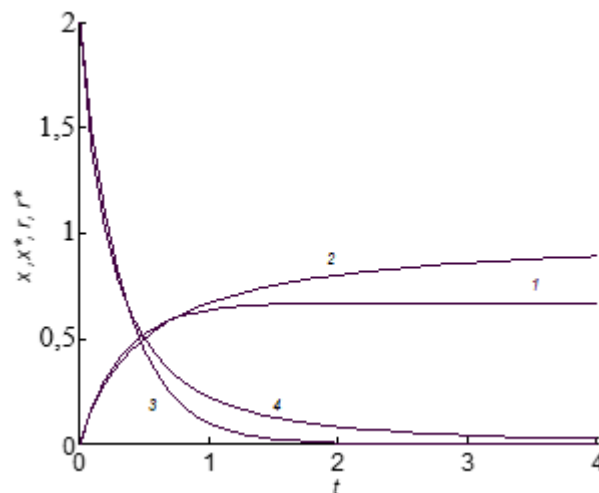


Рис. 2. Переменный автокатализ. Концентрации и скорости сопряженных реакций (1.1) и (1.2) при $w_1=w_2=1$; $w_{-1}=0$; $w_{-2}=1$: 1 – $x(t)$; 2 – $x^*(t)$; 3 – $r(t)$; 4 – $r^*(t)$

Fig. 2. Variable autocatalysis. Concentrations and rates of conjugate reactions (1.1) and (1.2) at $w_1=w_2=1$; $w_{-1}=0$; $w_{-2}=1$: 1 – $x(t)$; 2 – $x^*(t)$; 3 – $r(t)$; 4 – $r^*(t)$

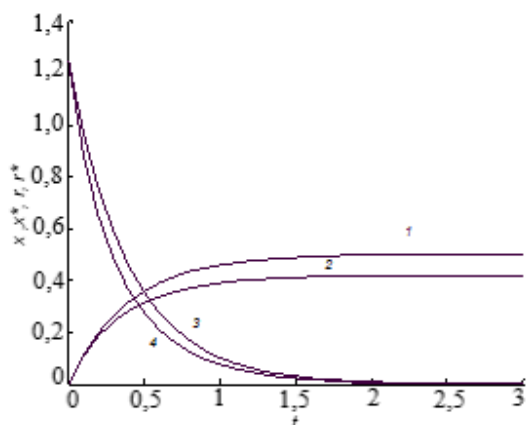


Рис. 3. Отрицательный автокатализ (автоингибирование). Концентрации и скорости реакций (1.1) и (1.2) при $w_1=w_2=1/4$; $w_1=w_2=1$: 1 – $x(t)$; 2 – $x^*(t)$; 3 – $r(t)$; 4 – $r^*(t)$
 Fig. 3. Negative autocatalysis (auto-inhibition). Concentration and reaction rates (1.1) and (1.2) at $w_1=w_2=1/4$; $w_1=w_2=1$: 1 – $x(t)$; 2 – $x^*(t)$; 3 – $r(t)$; 4 – $r^*(t)$

Из рис. 1-3 и проведенного анализа следует, что если в сопряженных последовательных реакциях (1.1)-(1.2) автокаталитическая стадия необратима, то автокатализ увеличивает долю занятой промежуточным веществом поверхности катализатора $\Delta x(t) > 0$ и скорость реакции $\Delta r(t) > 0$ на всем протяжении реакции (положительный автокатализ, рис. 1). Если автокаталитическая стадия обратима, то величины $\Delta x(t)$ и $\Delta r(t)$ меняют знак в ходе реакции, но в равновесии вновь становятся положительными (переменный автокатализ, рис. 2). Если преобладают обратные стадии, т.е. не выполняется критерий (1.8), то величины $\Delta x(t)$ и $\Delta r(t)$ становятся отрицательными на всем протяжении реакции (отрицательный автокатализ – автоингибирование, рис. 3). При этом автокатализ всегда увеличивает время релаксации. Вариация порядков $m = 1, 2, 3$, $n = 1, 2, 3$ автокаталитической стадии $A + mB = nB$ в последовательной реакции (1.2) не изменяет качественную динамику этой реакции.

Пример 2. Пусть реакция $2A = B + C$ протекает по параллельной схеме

$$1) A = B, 2) A = C, \quad (2.1)$$

или нелинейно по автокаталитической схеме (сопряженная реакция)

$$1) A = B, 2) A + mC = nC, \quad (2.2)$$

здесь A, B и C – реагенты. Этим схемам при $m = 1$, $n = 2$ соответствуют ОДУ

$$A' = -r_1 - r_2, B' = r_1, C' = r_2, \quad (2.3)$$

$$A^* = -r^*_1 - r^*_2, B^* = r^*_1, C^* = r^*_2, \quad (2.4)$$

где $r_1 = k_1A - k_{-1}B$, $r_2 = k_2A - k_{-2}C$ – скорости стадий реакции (2.1); A, B и C – концентрации реагентов в реакции (2.1); $r^*_1 = k_1A^* - k_{-1}B^*$, $r^*_2 = k_2A^*C^* - k_{-2}C^{*2}$ – скорости стадий реакции (2.2); A^*, B^* и C^* – концентрации реагентов в реакции (2.2). Из (2.3)-(2.4) следует, что ЗС (7) в этих системах запишется

$$A + B + C = A^* + B^* + C^* = 1, \quad (2.5)$$

что позволяет исключить одно уравнение (например, по A) в каждой из них.

Системы (2.3) и (2.4) имеют одинаковое внутреннее равновесие

$$B_\infty = B^*_{\infty 1} = k_1k_{-2}/K, C_\infty = C^*_{\infty 1} = k_{-1}k_2/K, \\ A_\infty = A^*_{\infty 2} = k_{-1}k_{-2}/K. \quad (2.6)$$

где $K \equiv k_1k_{-2} + k_{-1}k_2 + k_{-1}k_{-2}$. Однако, система (2.4) имеет и граничное нефизичное (неустойчивое) равновесие $B^*_{\infty 2} = k_1/(k_1 + k_{-1})$, $C^*_{\infty 2} = 0$, $A_{\infty 2} = k_{-1}/(k_1 + k_{-1})$. Следовательно, автокатализ не сдвигает равновесия реакции.

Линейные времена релаксации (9) к устойчивому внутреннему равновесию для реакций (2.1) и (2.2) тоже различны (например, при $k_{-1} = 0$):

$$\tau = 2/\{k_1 + k_2 + k_{-2} - [(k_1 + k_2)^2 + 2k_{-2}(k_2 - k_1)]^{0.5}\}, \\ \tau^* = 1/k_1. \quad (2.7)$$

Значит: 1) автокатализ может увеличивать и уменьшать время релаксации реакции; 2) если $k_{-2} \rightarrow 0$, то $\tau \rightarrow \infty > \tau^*$, т.е. необратимая автокаталитическая реакция протекает быстрее, чем реакция без автокатализа.

Концентрации реагентов и скорость реакции (2.1) равны (при $k_{-1} = k_{-2} = 0$)

$$B(t) = k_1[1 - A(t)]/K, C(t) = k_2[1 - A(t)]/K, \\ A(t) = \exp(-Kt), \quad (2.8)$$

$$r_B(t) = r_1(t) = k_1A(t), r_C(t) = r_2(t) = k_2A(t), \\ K \equiv k_1 + k_2. \quad (2.9)$$

Концентрации реагентов $B^*(t)$, $C^*(t)$, $A^*(t)$ и скорость $r^*(t)$ для реакции (2.2) аналитически не определяются. Поэтому, рассчитаем численно приращения концентрации и скорости продукта B , обусловленные автокатализом

$$\Delta B(t) \equiv B^*(t) - B(t), \Delta r(t) \equiv r^*_B(t) - r_B(t). \quad (2.10)$$

Графическая иллюстрация соотношений (2.3)-(2.10) при н.у. $B_0 = 0, C_0 = 0, A_0 = 1$ (продукты в начале реакции отсутствуют) показана на рис. 4-5.

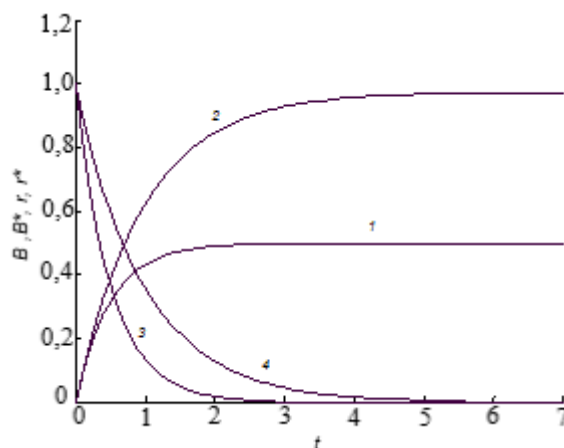


Рис. 4. Положительный автокатализ. Концентрации продукта B и скорости сопряженных реакций (2.1) и (2.2) при $k_1=k_2=1$; $k_{-1}=k_{-2}=0$: 1 – $B(t)$; 2 – $B^*(t)$; 3 – $r_B(t)$; 4 – $r^*_B(t)$

Fig. 4. Positive autocatalysis. The concentration of the product B and the rates of the conjugate reactions (2.1) and (2.2) at $k_1=k_2=1$; $k_{-1}=k_{-2}=0$: 1 – $B(t)$; 2 – $B^*(t)$; 3 – $r_B(t)$; 4 – $r^*_B(t)$

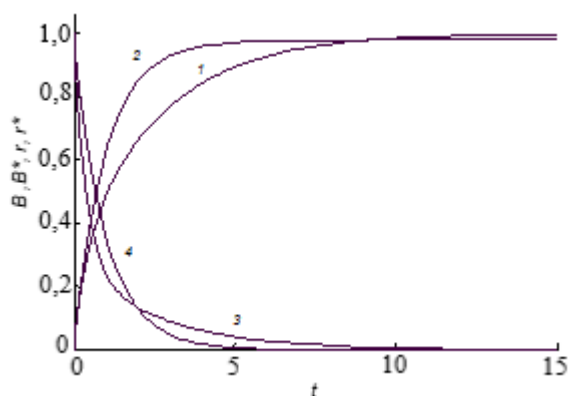


Рис.5. Переменный автокатализ. Концентрации продукта В и скорости пары сопряженных реакций (2.1) и (2.2) при $k_1=k_2=1; k_{-1}=0; k_{-2}=1$: 1 – $B(t)$; 2 – $B^*(t)$; 3 – $r(t)$; 4 – $r^*(t)$
 Fig. 5. Variable autocatalysis. The concentration of the product В and the rates of the pairs of conjugate reactions (2.1) and (2.2) at $k_1=k_2=1; k_{-1}=0; k_{-2}=1$: 1 – $B(t)$; 2 – $B^*(t)$; 3 – $r(t)$; 4 – $r^*(t)$

Из рис. 4-5 видно, что динамика сопряженных параллельных реакций (2.1) и (2.2) отличается от динамики сопряженных последовательных реакций (1.1) и (1.2): 1) отрицательный автокатализ

не наблюдается; 2) автокатализ может увеличивать (рис. 4) и уменьшать (рис. 5) время релаксации. Вариация порядков $m = 1,2,3, n = 1,2,3$ автокаталитической стадии $A + mC = nC$ в параллельной реакции (2.2) не изменяет качественную динамику этой реакции.

ВЫВОДЫ

Таким образом, обратимость автокаталитической стадии играет роль своеобразного «водораздела» между двумя типами динамического поведения реакций – положительным автокатализом (когда изменения концентрации и скорости положительны в течение всей реакции) и переменным или отрицательным автокатализом (когда изменения концентрации или скорости изменяют знак в ходе реакции). Максимальное положительное изменение концентраций и скорости реакции за счет автокатализа наблюдается, когда реакции необратимы. Эти свойства могут использоваться для управления автокаталитическими процессами в изотермических реакторах идеального смешения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа. 1988. 391 с.
2. Слесарев В.И. Химия: Основы химии живого. СПб.: Химиздат. 2000. 768 с.
3. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М.: Экзамен. 2006. 415 с.
4. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир. 2002. 461 с.
5. Быков В.И., Цыбенкова С.Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: КРАСАНД. 2011. 400 с.
6. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: URSS. 2014. 328 с.
7. Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S. Chemical complexity via simple models. Berlin. New York: Germany. De Gruyter. 2018. 364 p.
8. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И. Критерий множественности стационарных состояний однопутьных каталитических реакций с несколькими законами сохранения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2007. Т. 5. Вып. 2. С. 82-85.
9. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Расширенный кинетический портрет линейной двухстадийной реакции. *Вестн. КНИТУ*. 2013. Т. 16. № 24. С.17-22.
10. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Полный кинетический портрет двухстадийной каталитической реакции. *Вестн. КНИТУ*. 2014. Т. 17. № 9. С. 12-16.
11. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Кинетика редуцированных моделей каталитических реакций. *Хим. физика*. 2015. Т. 34. № 11. С. 18-26.
12. Fedotov V. Kh., Kol'tsov N.I. Kinetics of reduced models of catalytic reactions. *Rus. Journ. Phys. Chem. B*. 2015. V. 10. N 6. P. 875-883.

REFERENCES

1. Denisov E.T. Kinetics of homogeneous chemical reactions. M.: Vyssh. Shk. 1988. 391 p. (in Russian).
2. Slesarev V.I. Chemistry: Basics of chemistry of life. SPb: Khimizdat. 2000. 768 p. (in Russian).
3. Romanovsky B.V. Basics of chemical kinetics. M.: Examen. 2006. 415 p. (in Russian).
4. Prigozhin I., Condepudi D. Modern thermodynamics. From heat engines to dissipative structures. M.: Mir. 2002. 461 p. (in Russian).
5. Bykov V.I., Tsybenova S.B. Nonlinear models of chemical kinetics. M.: KRASAND. 2011. 400 p. (in Russian).
6. Bykov V.I. Modeling of critical phenomena in chemical kinetics. M.: URSS. 2014. 328 p. (in Russian).
7. Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S. Chemical complexity via simple models. Berlin. New York: Germany. De Gruyter. 2018. 364 p.
8. Alexeev B.V., Kol'tsov N.I. Criterion for the multiplicity of steady 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).
9. Fedotov V. Kh., Kol'tsov N.I. Extended kinetic portrait of a linear two-stage reaction. *Vestn. Kazan Gos. Tekhn. Un-ta*. 2013. V. 16. N 24. P. 17-22 (in Russian).
10. Fedotov V. Kh., Kol'tsov N.I. Full kinetic portrait of a two-stage catalytic reaction. *Vestn. Kazan Gos. Tekhn. Un-ta*. 2014. V. 17. N 9. P. 12-16 (in Russian).
11. Fedotov V. Kh., Kol'tsov N.I. Kinetics of reduced models of catalytic reactions. *Khim. Fizika*. 2015. V. 34. N 11. P. 18-26 (in Russian).
12. Fedotov V. Kh., Kol'tsov N.I. Kinetics of reduced models of catalytic reactions. *Rus. Journ. Phys. Chem. B*. 2015. V. 10. N 6. P. 875-883.

13. **Кольцов Н.И.** Хаотические колебания в четырехстадийной химической реакции. *Хим. физика*. 2017. Т. 36. № 11. С. 79-80.
14. **Kol'tsov N.I.** Chaotic oscillation in for-step chemical reaction. *Rus. Journ. Phys. Chem. B*. 2017. V. 11. N 6. P.1047-1048.
15. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Хаотические колебания в простой гетерогенно-каталитической реакции. *Бутлеров. сообщ.* 2017. Т. 50. № 6. С. 30-33.
16. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Простейшие одномерные модели хаоса. *Вестн. технол. ун-та*. 2017. Т. 20. № 19. С. 103-106.
17. **Кольцов Н.И.** Хаотические колебания в простейшей химической реакции. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 4-5. С. 133-135.
18. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Двумерный хаос в химической реакции. *Хим. физика*. 2018. Т. 37. № 6. С. 91-93.
19. **Fedotov V. Kh., Kol'tsov N.I.** Two dimensional chaos in chemical reaction. *Rus. Journ. Phys. Chem. B*. 2018. V. 12. N 3. P. 590-592.
20. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Оценки нелинейных времен релаксации каталитических реакций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 63-67.
21. **Федотов В.Х., Кольцов Н.И.** Оценки времен релаксации многомаршрутных каталитических реакций. *Хим. физика*. 2014. Т. 33. № 6. С. 18-26.
22. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** Relaxation time estimates for multipath catalytic reactions. *Rus. Journ. Phys. Chem. B*. 2014. V. 8. N 3. P. 309-316.
23. **Зельдович Я.Б.** Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс. *Журн. физ. химии*. 1938. Т. 11. № 5. С. 685-687.
13. **Кольцов Н.И.** Chaotic oscillations in a four-stage chemical reaction. *Khim. Fizika*. 2017. V. 36. N 11. P. 79-80 (in Russian).
14. **Kol'tsov N.I.** Chaotic oscillation in for-step chemical reaction. *Rus. Journ. Phys. Chem. B*. 2017. V. 11. N 6. P.1047-1048.
15. **Fedotov V. Kh., Kol'tsov N.I.** Chaotic oscillations in a simple heterogeneous catalytic reaction. *Butlerov Soobshch.* 2017. V. 50. N 6. P. 30-33 (in Russian).
16. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** The simplest one-dimensional models of chaos. *Vestn. Tekhnol. Un-ta*. 2017. V. 20. N 19. P. 103-106 (in Russian).
17. **Kol'tsov N.I.** Chaotic oscillations in a simplest chemical reaction. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 4-5. P. 133-135 (in Russian).
18. **Fedotov V. Kh., Kol'tsov N.I.** Two-dimensional chaos in a chemical reaction. *Khim. Fizika*. 2018. V. 37. N 6. P. 91-93 (in Russian).
19. **Fedotov V. Kh., Kol'tsov N.I.** Two dimensional chaos in chemical reaction. *Rus. Journ. Phys. Chem. B*. 2018. V. 12. N 3. P. 590-592.
20. **Fedotov V. Kh., Kol'tsov N.I.** Evaluation of nonlinear times of relaxation of catalytic reactions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 2. P. 63-67 (in Russian).
21. **Fedotov V. Kh., Kol'tsov N.I.** Estimates of relaxation times of multi-route catalytic reactions. *Khim. Fizika*. 2014. V. 33. N 6. P. 18-26 (in Russian).
22. **Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I.** Relaxation time estimates for multipath catalytic reactions. *Rus. Journ. Phys. Chem. B*. 2014. V. 8. N 3. P. 309-316.
23. **Zeldovich Y.B.** Proof of the uniqueness of the solution of the equations of the law of masses. *Zhurn. Fiz. Khim.* 1938. V. 11. N 5. P. 685-687 (in Russian).

Поступила в редакцию 07.05.2019
Принята к опубликованию 02.12.2019

Received 07.05.2019
Accepted 02.12.2019