

ДИНАМИКА ДВУХСТАДИЙНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С НЕИДЕАЛЬНОЙ КИНЕТИКОЙ

Н.И. Кольцов

Николай Иванович Кольцов (ORCID 0000-0003-2264-1370)*

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*

Исследована динамика двухстадийных каталитических реакций, протекающих квазистационарно по основным веществам (реагентам) по типовым двухстадийным механизмам Темкина и Бонхоффера-Фаркаша, в открытой изотермической безградиентной системе с кинетическим законом Марселина-Де Донде. Кинетический закон Марселина-Де Донде учитывает неидеальность реакционной среды путем выражения скорости реакции через химические потенциалы промежуточных веществ, которые линейно зависят от концентраций и взаимного влияния этих веществ. Уровень взаимного влияния промежуточных веществ определяли сочетанием значений и знаков коэффициентов неидеальности (взаимное влияние промежуточных веществ отсутствует - нулевая неидеальность; взаимное влияние одинаково - одноуровневая неидеальность; ограниченное взаимное влияние промежуточных веществ различно - двухуровневая неидеальность; неограниченное взаимное влияние промежуточных веществ - произвольная неидеальность). Установлены соотношения для расчета линейного и нелинейного времен релаксации, характеризующих специфику переходного процесса при движении к стационарному состоянию каталитических реакций, протекающих по кинетическому закону Марселина-Де Донде при различных уровнях неидеальности реакционной среды. Показано, что найденные релаксационные характеристики отличаются от соответствующих релаксационных характеристик, отвечающих идеальному кинетическому закону действующих масс. Приведены примеры использования полученных релаксационных характеристик для решения прямой и обратной задач химической кинетики, связанных с оценкой частот скоростей стадий реакций с учетом неидеальности реакционной среды. Установлено, что изменение уровня неидеальности реакционной среды позволяет регулировать скорость и длительность каталитических процессов.

Ключевые слова: двухстадийные каталитические реакции, открытая изотермическая система, времена релаксации, закон действующих масс, неидеальная кинетика Марселина-Де Донде

DYNAMICS OF TWO-STAGE CATALYTIC REACTIONS WITH NON-IDEAL KINETICS

N.I. Kol'tsov

Nikolay I. Kol'tsov (ORCID 0000-0003-2264-1370)*

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

E-mail: koltsovni@mail.ru*

The dynamics of two-stage catalytic reactions occurring quasi-steady-state for the main substances (reagents) according to the typical two-stage Temkin and Bonhoeffer-Farkash mechanisms was investigated in an open isothermal gradientless system with the Marcelin-De Donde kinetic law. The Marcelin-De Donde kinetic law takes into account the non-ideality of the reaction medium by expressing the reaction rate through the chemical potentials of intermediate substances, which linearly depend on the concentrations and mutual influence of these substances. The level

of mutual influence of intermediate substances was determined by a combination of the values and signs of the non-ideality coefficients (there is no mutual influence of intermediate substances - zero non-ideality; the mutual influence is the same - single-level non-ideality; limited mutual influence of intermediate substances is different - two-level non-ideality; unlimited mutual influence of intermediate substances - arbitrary non-ideality). Relationships have been established for calculating the linear and nonlinear relaxation times that characterize the specifics of the transition process during movement to a steady state of catalytic reactions occurring according to the Marcelin-De Donde kinetic law at various levels of non-ideality of the reaction medium. It is shown that the relaxation characteristics found differ from the corresponding relaxation characteristics corresponding to the ideal kinetic law of acting masses. Examples are given of using the obtained relaxation characteristics to solve direct and inverse problems of chemical kinetics related to estimating the frequencies of reaction stage rates taking into account the non-ideality of the reaction medium. It has been established that changing the level of non-ideality of the reaction environment makes it possible to regulate the rate and duration of catalytic processes.

Keywords: two-stage catalytic reactions, open isothermal system, relaxation times, law of mass action, non-ideal Marcelin-De Donde kinetics

Для цитирования:

Кольцов Н.И. Динамика двухстадийных каталитических реакций с неидеальной кинетикой. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 6. С. 59–69. DOI: 10.6060/ivkkt.20256806.7176.

For citation:

Kol'tsov N.I. Dynamics of two-stage catalytic reactions with non-ideal kinetics. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 6. P. 59–69. DOI: 10.6060/ivkkt.20256806.7176.

ВВЕДЕНИЕ

В основе математических моделей химических, в том числе каталитических, реакций лежат фундаментальные постулаты химической кинетики, связанные с предполагаемым априори кинетическим законом (КЗ). Конкретный вид модели определяется особенностями среды проведения реакции, которая характеризуется типом химического реактора (изотермический, идеального смешения и т.д.). В идеальных условиях (при хорошем перемешивании реакционной смеси и небольших концентрациях реагентов) применим классический закон действующих масс (ЗДМ), согласно которому скорость элементарной реакции пропорциональна концентрациям исходных реагентов [1]. В реальных условиях, при неполном перемешивании реакционной смеси или средних и высоких концентрациях реагентов, для описания кинетики реакции применяется обобщенный КЗ Марселина-Де Донде (МДД), который выражает скорость реакции через термодинамические функции – химические потенциалы реагентов [2–5]. Такие функции могут быть достаточно сложными и не должны противоречить известным физико-химическим законам, что положено в основу приведенных ниже кинетических моделей и результатов их исследования.

Динамика (переходный процесс) каталитической реакции при движении к стационарному состоянию (с.с.) характеризуется такими нестационарными характеристиками как линейное (темп) и нелинейное (длительность) времена релаксации. Вблизи с.с. (в его малой окрестности) динамика нелинейной каталитической реакции подобна динамике линейной каталитической реакции и характеризуется линейным временем релаксации (временем уменьшения отклонения от с.с. в е-раз). Нелинейное время – это время достижения некоторой (любой, не обязательно малой) окрестности с.с. Это время можно рассчитать только приближенно, т.к. измерить точно размер окрестности с.с. на практике невозможно и длительность переходного процесса характеризуется множеством значений, зависящих от вида КЗ и точности фиксации результатов нестационарных экспериментов.

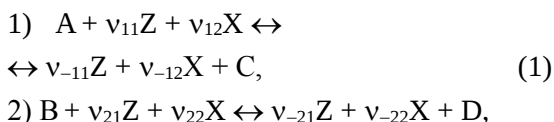
Формализм неидеальной кинетики МДД впервые был введен в работах [2–3]. Позднее динамика неидеальных химико-физических систем рассматривались в [6–8]. Исследования по релаксации химических реакций в идеальных и неидеальных системах представлены в [9–17]. В [18] предложено обобщение уравнения химической кинетики за счет явного введения времени релаксации для скорости химической реакции. Методы решения обратных задач химической кинетики приведены в

[19-20]. Использование релаксационных методов для решения различных задач нестационарной химической кинетики можно найти в [21-32].

Анализ приведенных в этих работах результатов показывает, что исследование динамики каталитических реакций с учетом их отклонения от идеальной кинетики остается актуальным. Цель данной статьи – исследовать времена релаксации реакций в открытой изотермической системе, протекающих с КЗ МДД по двухстадийным механизмам, являющимся основой большинства каталитических реакций.

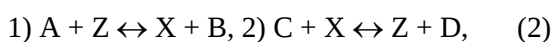
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для описания механизмов каталитических реакций часто используются простейшие двухстадийные схемы вида

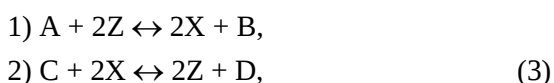


где A, B и C, D – исходные вещества и продукты реакции; Z и X – свободные центры на поверхности катализатора и центры, занятые промежуточными веществами; v_{ij} , v_{-ij} – стехиометрические коэффициенты при промежуточных веществах в прямой и обратной стадиях; i – номер стадии; j – номер промежуточные вещества. Такие схемы являются основой известных однородных (с одинаковой молекулярностью стадий) механизмов:

- Темкина [9]:



- Бонхоффера-Фаркаша [1]:



и их неоднородных разновидностей, например:



По схеме (2) может протекать каталитическая изомеризация бутена-1 на никеле и оксиде алюминия [33], по схеме (3) протекает пара-орто-конверсия водорода на никеле [1].

Кинетические модели реакций вида (1) в изотермической безградиентной системе – реакторе идеального смешения (РИС) при постоянных концентрациях основных веществ (квазистационарно), описываются системой обыкновенных дифференциальных уравнений [4]:

$$x' \equiv dx/dt = \sum_i (v_{-i2} - v_{i2})(r_i - r_{-i}), \quad (5)$$

$$z' \equiv dz/dt = \sum_i (v_{-i1} - v_{i1})(r_i - r_{-i}), \quad (6)$$

где x и z – концентрации занятых реагентами и свободных центров поверхности катализатора (промежуточных веществ), безразмерные (б/р); t – время, с; r_i и r_{-i} – скорости стадий в прямом и обратном направлениях, c^{-1} . В такой системе должен выполняться закон сохранения

$$x + z = 1. \quad (7)$$

Кинетика МДД задается через химические потенциалы промежуточных веществ с учетом уровня (больше, меньше) и направления (плюс, минус) их взаимного влияния, определяемых линейными поправками на неидеальность (коэффициентами неидеальности) [2-4]. При этом скорости стадий описываются соотношениями [3, 4, 10]:

$$\begin{aligned} r_i &= w_i \exp(v_{i1}\mu_z) \exp(v_{i2}\mu_x), \quad r_{-i} = \\ &= w_{-i} \exp(v_{-i1}\mu_z) \exp(v_{-i2}\mu_x), \end{aligned} \quad (8)$$

$$\mu_x = \ln x + f_x, \quad \mu_z = \ln z + f_z, \quad (9)$$

где w_i и w_{-i} – частоты стадий в прямом и обратном направлениях, включающие сомножителями концентрации основных веществ, c^{-1} ; μ_z , μ_x – химические потенциалы промежуточных веществ, б/р; f_x , f_z – функции поправок на неидеальность, б/р, вид которых зависит от концентраций промежуточных веществ и скорости перемешивания реакционной смеси.

Предположим, что функции поправок на неидеальность линейны

$$f_x = a_{11}x + a_{12}z; \quad f_z = a_{21}x + a_{22}z, \quad (10)$$

здесь a_{11} , a_{12} и a_{21} , a_{22} – коэффициенты неидеальности промежуточных веществ X и Z, умноженные на соответствующие стехиометрические коэффициенты. Вид функций поправок на неидеальность f_x , f_z в соотношении (10) не известен априори. Однако, любая неизвестная функция может быть разложена в ряд, включающий линейные и нелинейные члены. Нами рассмотрен простейший случай, когда нелинейные члены не учитываются. Уровень взаимного влияния промежуточных веществ будем определять сочетанием значений и знаков коэффициентов неидеальности. При $a_{11} = a_{12} = a_{21} = a_{22} = 0$ взаимное влияние отсутствует (нулевая неидеальность). При $a_{11} = a_{12} = a_{21} = a_{22} \equiv \alpha \neq 0$ взаимное влияние реагентов одинаково (одноуровневая неидеальность, квазиидеальность). При $a_{11} = a_{12} \equiv \alpha \neq 0$, $a_{21} = a_{22} \equiv \beta \neq 0$ взаимное влияние промежуточных веществ различно (двухуровневая неидеальность). Другие значения коэффициентов неидеальности соответствуют неупорядоченному взаимному влиянию промежуточных веществ (произвольная неидеальность). Знаки коэффициентов неидеальности отражают направление влияния (плюс – рост, минус – снижение).

Кинетическая модель (5) с учетом (6)-(10) запишется

$$x' = \sum_i (v_{i2} - v_{i1}) [w_i \exp(v_{i1}\mu_z + v_{i2}\mu_x) - w_{-i} \exp(v_{-i1}\mu_z + v_{-i2}\mu_x)] = f(x), \quad (11)$$

где $\mu_x = \ln x + a_{11}x + a_{12}z$, $\mu_z = \ln z + a_{21}x + a_{22}z$, $z = 1 - x$.

С.с. x_∞ этой модели определяются решениями алгебраического уравнения $x' = 0$. Это с.с. устойчиво при $df(x)/dx < 0$. В общем случае (при определенных значениях стехиометрических коэффициентов стадий и коэффициентов неидеальности реагентов) решение может терять устойчивость.

Линейное время релаксации [9, 10] определяется соотношением:

$$\tau = 1/|\lambda|, \quad (12)$$

где $\lambda \equiv dx'/dx$ – собственное число (с.ч.), вычисленное в с.с. Из (9)-(12) следует, что τ можно точно рассчитать через частоты стадий и коэффициенты неидеальности. Относительную оценку τ можно определить через время оборота реакции $u_\infty = 1/r_\infty$, где r_∞ – стационарная скорость реакции, которая измеряется экспериментально. Для идеальной кинетики ЗДМ такие оценки в виде неравенства $\tau \leq u_\infty/M$, где M – константа, зависящая от стехиометрических коэффициентов, получены в [9, 11]. Относительные оценки τ легко находятся экспериментально.

Абсолютное значение нелинейного времени релаксации определяется интегральным соотношением, которое следует из (11):

$$\tau_\varepsilon = |dx / f(x)|, \quad (13)$$

здесь интеграл от 0 до $x_\infty - \varepsilon$; ε – размер окрестности с.с. Значение τ_ε зависит от ε и может измеряться на практике с любой точностью.

Для реакций вида (1) соотношения (10)-(13) позволяют рассчитать координаты с.с. и времена релаксации при заданных частотах стадий и коэффициентах неидеальности (решать прямую задачу химической кинетики в системе с различным уровнем неидеальности). Эти же соотношения, рассматриваемые как система уравнений относительно неизвестных частот стадий и коэффициентов неидеальности, позволяют частично решать обратную задачу (ОЗ) химической кинетики по идентификации механизма реакции: оценивать значения некоторых частот стадий при заданных коэффициентах неидеальности, а также значения некоторых коэффициентов неидеальности при заданных частотах

стадий. Для полного решения ОЗ, т.е. оценки значений всех частот стадий и всех коэффициентов неидеальности, требуются дополнительные эксперименты по измерению нелинейного времени релаксации для разных значений ε . Отметим, что решение ОЗ не однозначно.

Применим приведенные выше соотношения для исследования релаксационных процессов конкретных реакций с идеальной кинетикой и кинетикой МДД с различным уровнем неидеальности.

Пример 1. Для схемы Бонхоффера-Фаркаша (3) модель (11) запишется

$$x' = 2w_+ z^2 \exp(a_{21}x + a_{22}z) - 2w_- x^2 \exp(a_{11}x + a_{12}z), \quad (14)$$

где $w_+ \equiv w_1 + w_{-2}$, $w_- \equiv w_{-1} + w_2$, $z = 1 - x$. С.с. этой системы единственно, т.к. является точкой пересечения монотонно-убывающей $(w_+/w_-)(z^2/x^2)$ и монотонно-возрастающей $\exp(a_{11}x + a_{12}z - a_{21}x - a_{22}z)$ функций. Это с.с. совпадает с с.с. при идеальной кинетике только тогда, когда функции неидеальности промежуточных веществ одинаковы

$$a_{11} = a_{21} \equiv \alpha, a_{12} = a_{22} \equiv \beta, \quad (15)$$

Идеальная кинетика ЗДМ ($\alpha = \beta = 0$). При этом из (14) следует, что с.с. единственно устойчиво и выражается равенствами

$$x_\infty = w_+^{1/2} / (w_+^{1/2} + w_-^{1/2}), z_\infty = 1 - x_\infty \quad (16)$$

а линейное время релаксации (12) запишется

$$\tau = 1/[4(w_+ z_\infty + w_- x_\infty)] = 1/[4(w_+ w_-)^{1/2}] \leq \tau_{\max} \equiv u_\infty/8. \quad (17)$$

где $u_\infty = 1/r_\infty$, $r_\infty = w_1 z_\infty^2 - w_{-1} x_\infty^2 = (w_{+1} w_{+2} - w_{-1} w_{-2}) / (w_+^{1/2} + w_-^{1/2})^2$.

Нелинейное время релаксации (13) определяется по формуле

$$\tau_\varepsilon \approx |t(x_\infty - \varepsilon) - t(0)|, \quad (18)$$

где $t(x) = 2\tau \operatorname{arth}(4(w_+ z + w_- x)\tau)$.

Формулы (16)-(18) позволяют решать прямую и ОЗ. Например, решение прямой задачи при $w_+ = 6$, $w_- = 5$, $\varepsilon = 0,01$ дает $x_\infty = 0,5228$, $z_\infty = 0,4772$, $\tau = 0,0456$ с, $\tau_\varepsilon \approx 0,1785$ с, $r_\infty = 0,5921$, $\tau_{\max} = 0,2111$ с. Решение ОЗ по оценке частот стадий сводится к решению системы уравнений $w_+ = 1/(16\tau^2 w_-)$, $\operatorname{arth}(4(w_+ z + w_- x)\tau) - \operatorname{arth}(4w_+ \tau) = \tau_\varepsilon/2\tau$. Например, при $x_\infty \approx 0,5$, $z_\infty \approx 0,5$, $\tau \approx 0,05$ с, $\tau_\varepsilon \approx 0,18$ с, $\varepsilon = 0,01$ (ошибка эксперимента $\approx 5-10\%$) получим $w_+ \approx 5,85$, $w_- \approx 5,05$ с⁻¹.

Неидеальная кинетика МДД ($\alpha = \beta \neq 0$).

При этом координаты с.с. (16) не меняются, а линейное время релаксации изменяется

$$\tau^* = \exp(-\alpha)/[4(w_+z_\infty + w_-x_\infty)] = \tau \exp(-\alpha) \leq \tau^*_{\max} \equiv \exp(-\alpha)u_\infty/8. \quad (19)$$

Следовательно, при $\alpha > 0$ линейное время релаксации уменьшается, а при $\alpha < 0$ увеличивается в e^α -раз по сравнению с идеальной системой.

Нелинейное время релаксации, определяемое по формуле (18), где

$$t(x) = \exp(-\alpha)2\tau \operatorname{arth}(4(w_+z + w_-x)\tau), \quad (20)$$

также изменяется. Динамика реакции (3) при $w_1 = 5$, $w_{-1} = 2$, $w_2 = 3$, $w_{-2} = 1 \text{ c}^{-1}$, $\varepsilon = 0,01$ показана на рис. 1.

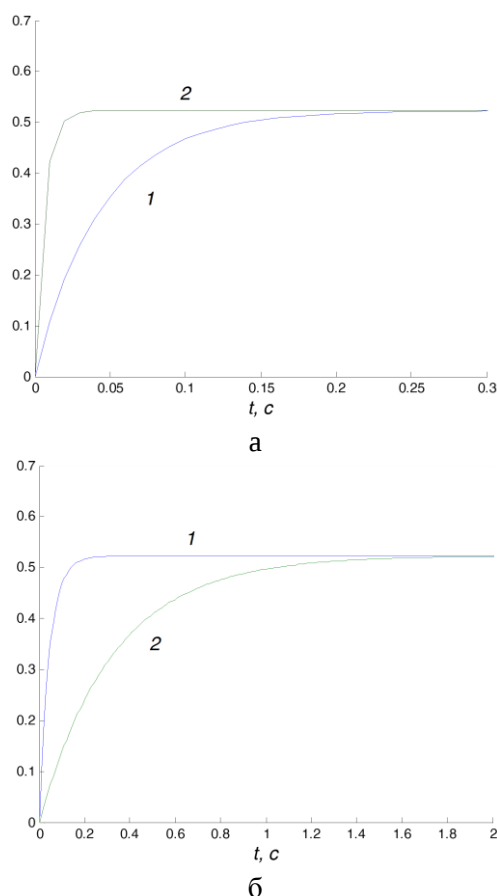


Рис. 1. Динамика реакции (3) для идеальной (1) и неидеальной (2) кинетики при: а) $\alpha = \beta = 2 > 0$, $\tau^* = 0,0456 \text{ c}$, $\tau^*_\varepsilon \approx 0,1785 \text{ c}$, $\tau_{\max} = 0,2111 \text{ c}$; б) $\alpha = \beta = -2 < 0$, $\tau^* \approx 0,3373 \text{ c}$, $\tau^*_\varepsilon \approx 1,3190 \text{ c}$, $\tau_{\max} = 1,5598 \text{ c}$

Fig. 1. Dynamics of reaction (3) for ideal (1) and non-ideal (2) kinetic at: а) $\alpha = \beta = 2 > 0$, $\tau^* = 0,0456 \text{ s}$, $\tau^*_\varepsilon \approx 0,1785 \text{ s}$, $\tau_{\max} = 0,2111 \text{ s}$; б) $\alpha = \beta = -2 < 0$, $\tau^* \approx 0,3373 \text{ s}$, $\tau^*_\varepsilon \approx 1,3190 \text{ s}$, $\tau_{\max} = 1,5598 \text{ s}$

Формулы (16), (19), (20) позволяют решить прямую и ОЗ в системе с одноуровневой неидеальностью. Например, решение прямой задачи при $w_+ = 6$, $w_- = 5 \text{ c}^{-1}$, $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = \beta = 2$ дает $x_\infty = 0,5228$, $z_\infty = 0,4772$, $\tau^* = 0,0062$, $\tau^*_\varepsilon \approx 0,0242$. Решение ОЗ по оценке частот стадий при $x_\infty \approx 0,5$, $z_\infty \approx 0,5$, $\tau \approx 0,005 \text{ c}$, $\tau^*_\varepsilon \approx 0,025 \text{ c}$, $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = \beta = 2$ дает

$w_+ \approx 6,15$, $w_- \approx 5,24 \text{ c}^{-1}$. ОЗ по оценке коэффициентов неидеальности сводится к решению уравнения $\exp(-\alpha) = \tau^*/\tau$. Отсюда, например, при $w_+ \approx 6$, $w_- \approx 5 \text{ c}^{-1}$, $\tau = 0,0456 \text{ c}$, $\tau^* = 0,0062 \text{ c}$ находим $\alpha \approx \beta \approx 1,9954$.

Неидеальная кинетика МДД ($\alpha \neq \beta$). Координаты с.с. не меняются по сравнению с ЗДМ. Линейное время релаксации принимает значение

$$\tau^* = \exp(-\gamma)/[2w_+z_\infty(2 - \alpha + \gamma) + 2w_-x_\infty(2 - \beta + \gamma)] \leq \tau^*_{\max} \equiv \exp(-\gamma)u_\infty/8, \quad (21)$$

где $\gamma \equiv \alpha x_\infty + \beta z_\infty$, вновь изменяется по сравнению с идеальной кинетикой. Нелинейное время релаксации, определяемое по формуле (18), где

$$t(x) = |\int dx/[2(w_+z^2 - w_-x^2)\varphi]|, \varphi \equiv \exp(\alpha x + \beta z), \quad (22)$$

также изменяется. Динамика изменения концентраций реагентов при $w_1 = 5$, $w_{-1} = 2$, $w_2 = 3$, $w_{-2} = 1 \text{ c}^{-1}$ показана на рис. 2 ($t(x)$ вычислялось через экспоненциальный интеграл Ei [34]).

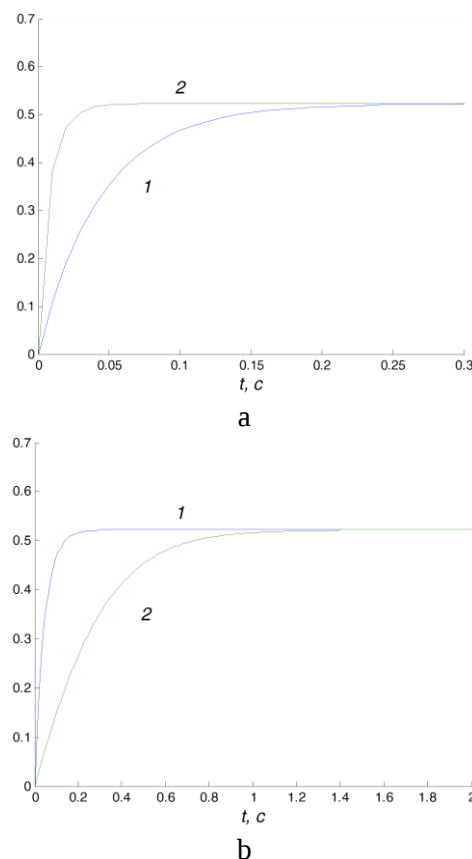


Рис. 2. Динамика реакции (3) для идеальной (1) и неидеальной (2) кинетики при: а) $\alpha = 1$, $\beta = 2$, $\gamma = 1,5258 > 0$, $\tau^* = 0,0456 \text{ c}$, $\tau^*_\varepsilon \approx 0,1785 \text{ c}$, $\tau_{\max} = 0,2111 \text{ c}$; б) $\alpha = -1$, $\beta = -2$, $\gamma = -1,5258 < 0$, $\tau^* \approx 0,2000 \text{ c}$, $\tau^*_\varepsilon \approx 1,2052 \text{ c}$, $\tau_{\max} = 0,4624 \text{ c}$

Fig. 2. Dynamics of reaction (3) for ideal (1) and non-ideal (2) kinetic at: а) $\alpha = 1$, $\beta = 2$, $\gamma = 1,5258 > 0$, $\tau^* = 0,0456 \text{ s}$, $\tau^*_\varepsilon \approx 0,1785 \text{ s}$, $\tau_{\max} = 0,2111 \text{ s}$; б) $\alpha = -1$, $\beta = -2$, $\gamma = -1,5258 < 0$, $\tau^* \approx 0,2000 \text{ s}$, $\tau^*_\varepsilon \approx 1,2052 \text{ s}$, $\tau_{\max} = 0,4624 \text{ s}$

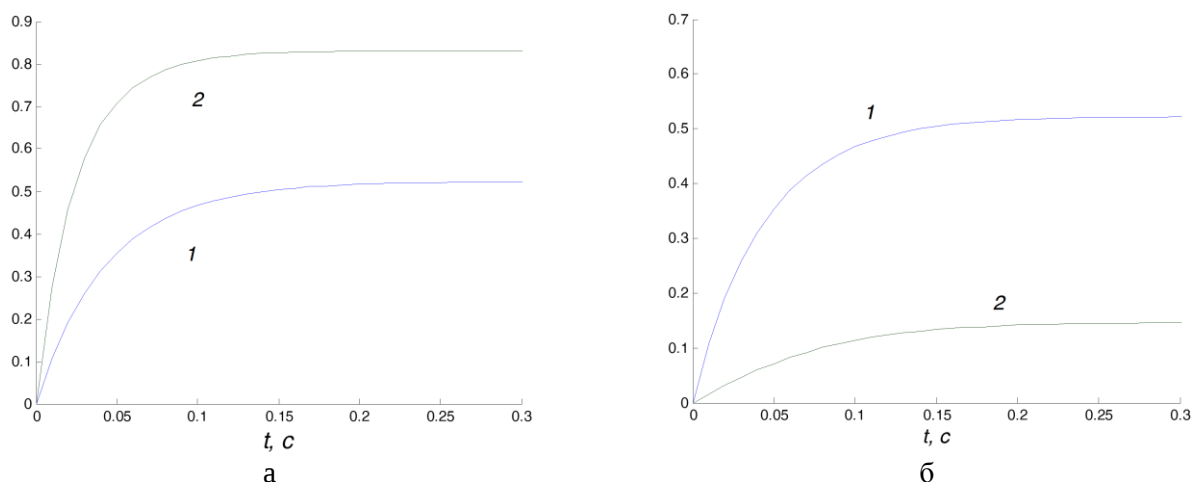


Рис. 3. Динамика реакции (3) для идеальной (1) и неидеальной (2) кинетики при: а) $a_{11} = -1$; $a_{12} = -2$; $a_{21} = 2$; $a_{22} = 1$, $\tau^* \approx 0,0331$ с, $\tau_{\varepsilon}^* \approx 0,23$ с; $x_{\infty}^* = 0,83$, $z_{\infty}^* = 0,17$; б) $a_{11} = 1$; $a_{12} = 2$; $a_{21} = -1$; $a_{22} = -2$; $\tau^* = 0,0522$ с, $\tau_{\varepsilon}^* \approx 0,24$ с; $x_{\infty}^* = 0,15$, $z_{\infty}^* = 0,85$
 Fig. 3. Dynamics of reaction (3) for ideal (1) and non-ideal (2) kinetic at: а) $a_{11} = -1$; $a_{12} = -2$; $a_{21} = 2$; $a_{22} = 1$, $\tau^* \approx 0,0331$ s, $\tau_{\varepsilon}^* \approx 0,23$ s; $x_{\infty}^* = 0,83$, $z_{\infty}^* = 0,17$; б) $a_{11} = 1$; $a_{12} = 2$; $a_{21} = -1$; $a_{22} = -2$; $\tau^* = 0,0522$ s, $\tau_{\varepsilon}^* \approx 0,24$ s; $x_{\infty}^* = 0,15$, $z_{\infty}^* = 0,85$

Формулы (16), (21), (22) позволяют решать прямую и ОЗ в системе с двухуровневой неидеальностью. Например, решение прямой задачи при $w_+ = 6$, $w_- = 5$ с⁻¹, $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 1$, $\beta = 2$ дает $x_{\infty} = 0,5228$, $z_{\infty} = 0,4772$, $\tau^* = 0,0104$ с, $\tau_{\varepsilon}^* \approx 0,0514$ с, $\tau_{max} = 0,241$ с. Решение ОЗ по оценке частот при $x_{\infty} \approx 0,5$, $z_{\infty} \approx 0,5$, $\tau^* = 0,0104$ с, $\tau_{\varepsilon}^* \approx 0,0514$ с, $\varepsilon = 0,01$, $\alpha = 1$, $\beta = 2$ дает $w_+ \approx 6,19$, $w_- \approx 5,27$ с⁻¹. Решение ОЗ по оценке коэффициентов неидеальности сводится к решению двух уравнений $\tau^* \approx \exp(-\alpha x_{\infty} - \beta z_{\infty}) / [2w_+ z_{\infty} (2 - \alpha + \gamma) + 2w_- x_{\infty} (2 - \beta + \gamma)]$ и $\tau_{\varepsilon}^* \approx |t(x_{\infty} - \varepsilon) - t(0)|$. Отсюда, например, при $w_+ \approx 6$, $w_- \approx 5$ с⁻¹, $\tau^* = 0,0104$ с, $\tau_{\varepsilon}^* \approx 0,0514$ с получим $\alpha \approx 1,11$, $\beta \approx 1,87$.

Неидеальная кинетика (α , β – любые). В этом общем случае линейное время релаксации определяется соотношением

$$\tau^* = 1/|\lambda^*|, \quad (23)$$

где $\lambda^* = -2w_+ x_{\infty}^* [2 + x_{\infty}^* (a_{11} - a_{12})] \varphi - 2w_- z_{\infty}^* [2 + z_{\infty}^* (a_{22} - a_{21})] \psi$; $\varphi \equiv \exp(a_{11} x_{\infty}^* + a_{12} z_{\infty}^*)$; $\psi \equiv \exp(a_{21} x_{\infty}^* + a_{22} z_{\infty}^*)$; x_{∞}^* , z_{∞}^* – новое с.с. (не определяется аналитически), которое теряет устойчивость при $\lambda^* > 0$. Нелинейное время релаксации определяется по формуле (18), где

$$t(x) = |\int dx / (2w_+ z^2 \psi - 2w_- x^2 \varphi)|. \quad (24)$$

Динамика изменения концентраций реагентов при $w_1 = 5$, $w_{-1} = 2$, $w_2 = 3$, $w_{-2} = 1$ с⁻¹ показана на рис. 3.

Изменение координат с.с. на рис. 3 является признаком нарушения идеальности среды проведения реакции и «границей» применимости 3ДМ.

Формулы (23), (24) позволяют решать пря-

мую и ОЗ в системе с произвольной неидеальностью. Например, решение прямой задачи при $w_+ = 6$, $w_- = 5$ с⁻¹, $\varepsilon = 0,01$, $a_{11} = -1$; $a_{12} = -2$; $a_{21} = 2$; $a_{22} = 1$ дает $x_{\infty} = 0,83$, $z_{\infty} = 0,17$ (получено численно), $\tau^* = 0,03$ с, $\tau_{\varepsilon}^* \approx 0,20$ с. Решение ОЗ по оценке частот при $x_{\infty} = 0,83$, $z_{\infty} = 0,17$, $\tau^* = 0,03$ с, $\tau_{\varepsilon}^* \approx 0,20$ с, $\varepsilon = 0,01$, $a_{11} = -1$; $a_{12} = -2$; $a_{21} = 2$; $a_{22} = 1$ дает $w_+ \approx 5,89$, $w_- \approx 5,04$ с⁻¹. Решение ОЗ по оценке коэффициентов неидеальности позволяет выразить любые два коэффициента неидеальности через два других коэффициента неидеальности. Полностью решить ОЗ и оценить все четыре частоты стадий и четыре коэффициента неидеальности можно с помощью четырех дополнительных экспериментов, проведенных для разных значений ε .

Оценим влияние увеличения концентраций реагентов (исходных веществ и продуктов реакции) на динамику реакции (3), протекающей по КЗ МДД, например, при двухуровневой неидеальности ($\alpha = 1$, $\beta = 2$). Для этого увеличим частоты стадий, включающие концентрации реагентов, от малых ($w_1 = 5$, $w_{-1} = 2$, $w_2 = 3$, $w_{-2} = 1$) до средних ($w_1 = 10$, $w_{-1} = 4$, $w_2 = 6$, $w_{-2} = 2$), а затем больших ($w_1 = 20$, $w_{-1} = 8$, $w_2 = 12$, $w_{-2} = 4$) значений, рис. 4.

Из рис. 4 видно, что увеличение частот стадий, а, следовательно, концентраций основных веществ, уменьшает времена релаксации, т.е. увеличивает уровень неидеальности реакционной среды.

Пример 2. Пусть реакция $A + C = B + D$ протекает по схеме (4). Для нее кинетическая модель (11) запишется

$$x' = (w_1 z + 2w_{-2} z^2) \exp(a_{21} x + a_{22} z) - (w_{-1} x + 2w_2 x^2) \exp(a_{11} x + a_{12} z). \quad (25)$$

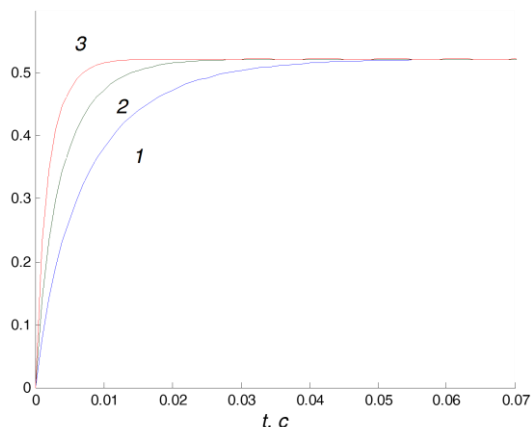


Рис. 4. Динамика реакции (3), протекающей по КЗ МДД при двухуровневой неидеальности ($\alpha = 1$, $\beta = 2$) и различных значениях частот стадий: 1 - $w_1 = 5$, $w_{-1} = 2$, $w_2 = 3$, $w_{-2} = 1$; 2 - $w_1 = 10$, $w_{-1} = 4$, $w_2 = 6$, $w_{-2} = 2$; 3 - $w_1 = 20$, $w_{-1} = 8$, $w_2 = 12$, $w_{-2} = 4$ с⁻¹
Fig. 4. Dynamics of reaction (3) occurring along the short-circuit of the MDD with two-level non-ideality ($\alpha = 1$, $\beta = 2$) and different values of stage frequencies: 1 - $w_1 = 5$, $w_{-1} = 2$, $w_2 = 3$, $w_{-2} = 1$; 2 - $w_1 = 10$, $w_{-1} = 4$, $w_2 = 6$, $w_{-2} = 2$; 3 - $w_1 = 20$, $w_{-1} = 8$, $w_2 = 12$, $w_{-2} = 4$ s⁻¹

Идеальная кинетика ЗДМ. При $\alpha = \beta = 0$ из (14) следует, что стационарная модель $a x^2 + b x + c = 0$, где $a \equiv 2(w_{-2} - w_2)$, $b \equiv -(w_1 + 4w_{-2} + w_{-1})$, $c \equiv w_1 + 2w_{-2}$, при $a \neq 0$ характеризуется единственным физическим с.с.

$$x_\infty = [-b - (b^2 - 4ac)^{1/2}] / 2a, z_\infty = 1 - x_\infty. \quad (26)$$

Линейное и нелинейное времена релаксации определяются соотношениями

$$\tau = 1/(w_{+1} + w_{-1} + 4w_{+2}x_\infty + 4w_{-2}z_\infty) \leq u_\infty / (1 + \sqrt{2})^2, \quad (27)$$

где $u_\infty = 1/r_\infty$; $r_\infty = w_{+1}z_\infty - w_{-1}x_\infty = w_{+2}x_\infty^2 - w_{-2}^2z_\infty$,

$$\tau_\varepsilon \approx |t(x_\infty - \varepsilon) - t(0)|, \quad (28)$$

где $t(x) = |(2/b) \operatorname{arth}((2ax_\infty + b)/b)|$.

Неидеальная кинетика МДД ($\alpha = \beta \neq 0$). Кинетическая модель принимает вид $x' = \exp(-\alpha)[(w_1 z + 2w_{-2}z^2) - (w_{-1}x + 2w_2x^2)]$. С.с. не меняется и определяется соотношениями (26). Линейное время релаксации изменяется и определяется соотношением

$$\tau^* = \exp(-\alpha)/(w_{+1} + w_{-1} + 4w_{+2}x_\infty + 4w_{-2}z_\infty) \leq \exp(-\alpha) u_\infty / 8,$$

а нелинейное время релаксации находится по соотношению (28), где

$$t(x) = \exp(-\alpha) |(2/b) \operatorname{arth}((2ax_\infty + b)/b)|.$$

Неидеальная кинетика МДД ($\alpha \neq \beta$). Кинетическая модель принимает вид $x' = (w_1 z + 2w_{-2}$

$z^2)\exp(\alpha x + \beta z) - (w_{-1}x + 2w_2x^2)\exp(\alpha x + \beta z)$. С.с. не меняется и определяется соотношениями (26). Времена релаксации вновь изменяются. Линейное время релаксации определяется соотношением

$$\tau^* = \exp(-\gamma)/(w_1 - w_1\alpha + w_1\beta + w_1\alpha x_\infty - w_1\beta x_\infty + w_{-1} + w_{-1}\alpha x_\infty - w_{-1}\alpha\beta + 4w_2x_\infty + 2w_2x_\infty^2\alpha - 2w_2x_\infty^2\beta + 4w_{-2} - 4w_{-2}x_\infty - 2w_{-2}\alpha + 2w_{-2}\beta + 4w_{-2}\alpha x_\infty - 4w_{-2}\beta x_\infty - 2w_{-2}x_\infty^2\alpha + 2w_{-2}x_\infty^2\beta),$$

где $\gamma \equiv \alpha x_\infty + \beta z_\infty$. Нелинейное время релаксации определяется соотношением (28), где $t(x) = |\int dx / [\exp(\varphi)(w_1 z + 2w_{-2}z^2 - w_{-1}x - 2w_2x^2)]|$; $\varphi \equiv \exp(\alpha x + \beta z)$.

Неидеальная кинетика (α, β – любые). В

этом случае кинетическая модель принимает полный вид (25). Координаты с.с. x_∞^* , z_∞^* изменяются и не определяются аналитически. Линейное время релаксации $\tau^* = 1/|\lambda^*|$, где $\lambda^* = -w_1\psi + w_1z_\infty^*(a_{21} - a_{22})\psi - w_{-1}\varphi - w_{-1}x_\infty^*(a_{11} - a_{12})\varphi - 4w_2x_\infty^*\varphi - 2w_2x_\infty^{*2}(a_{11} - a_{12})\varphi - 4w_{-2}z_\infty^*\psi + 2w_{-2}z_\infty^{*2}(a_{21} - a_{22})\psi$, $\varphi \equiv \exp(a_{11}x_\infty^* + a_{12}z_\infty^*)$; $\psi \equiv \exp(a_{21}x_\infty^* + a_{22}z_\infty^*)$. Нелинейное время релаксации, см. формулу (28), где $t(x) = |\int dx / [\psi(w_1z_\infty^* + 2w_{-2}z_\infty^{*2}) - \varphi(w_{-1}x_\infty^* + 2w_2x_\infty^{*2})]|$, $\varphi \equiv \exp(a_{11}x_\infty^* + a_{12}z_\infty^*)$, $\psi \equiv \exp(a_{21}x_\infty^* + a_{22}z_\infty^*)$.

Приведенные примеры показывают, что изменение концентраций основных веществ влияет на уровень неидеальности реакционной среды. Признаком существенного нарушения идеальности является изменение координат с.с. реакции, что может рассматриваться как «граница» применимости ЗДМ.

В таблице приведены времена релаксации простейших двухстадийных каталитических реакций с различным уровнем неидеальности.

Отметим, что рассмотренные выше модели неидеальной кинетики не противоречат термодинамическим ограничениям, т.к. матрица частных производных по концентрациям реагентов для химических потенциалов исследуемых реакций неотрицательна [3-4].

Анализ динамики типовых двухстадийных каталитических реакций, аналогичный проведенному выше, может быть выполнен и для более сложных механизмов. Результаты такого анализа позволят выбрать для конкретной реакции наиболее обоснованный из предполагаемых механизмов с учетом неидеальности реакционной среды. Таким образом, работа содержит новые научные результаты в химической кинетике.

Времена релаксации двухстадийных каталитических реакций в открытой изотермической системе
Table. Relaxation times of two-stage catalytic reactions in an open isothermal system

Неидеальность	Линейное время релаксации	Нелинейное время релаксации
1. Механизм Темкина (2)		
Нулевая ($\alpha = \beta = 0$)	$\tau = 1/(w_{+1} + w_{-2} + w_{-1} + w_{+2}) \leq u_{\infty}/4$, $u_{\infty} = 1/r_{\infty}$; $r_{\infty} = \tau (w_{+1}w_{+2} - w_{-1}w_{-2})$, $x_{\infty} = \tau (w_{-1} + w_{+2})$, $z_{\infty} = 1 - x_{\infty}$	$\tau \ln (w_{-1} + w_{+2})x - (w_{+1} + w_{-2})z $
Одноуровневая ($\alpha = \beta \neq 0$)	$\tau^* = \tau \exp(-\alpha) \leq u_{\infty}^*/4$, $u_{\infty}^* = \exp(-\alpha)/r_{\infty}$	$\tau \exp(-\alpha) \ln (w_{-1} + w_{+2})x - (w_{+1} + w_{-2})z $
Двухуровневая ($\alpha \neq \beta$)	$\tau^* = \tau \exp(-\gamma) \leq u_{\infty}^*/4$, $u_{\infty}^* = \exp(-\gamma)/r_{\infty}^*$, $\gamma = \alpha x_{\infty} + \beta z_{\infty}$	$\tau \exp(-\delta) Ei(1, \alpha x + \beta z - \delta)$; $\delta \equiv \tau[\alpha(w_{+1} + w_{-2}) + \beta(w_{-1} + w_{+2})]$; где Ei – экспоненциальный интеграл
Произвольная (α, β – любые)	$\tau^* = 1/ \lambda^* $, $\lambda^* = -(w_{-1} + w_{+2})[1 - (a_{11} - a_{12})x_{\infty}^*]\varphi - (w_{+1} + w_{-2})[1 - (a_{21} - a_{22})z_{\infty}^*]\psi$; $\varphi \equiv \exp(a_{11}x_{\infty}^* + a_{12}z_{\infty}^*)$; $\psi \equiv \exp(a_{21}x_{\infty}^* + a_{22}z_{\infty}^*)$	$ \int dx / [(w_{+1} + w_{-2})\psi^* - (w_{-1} + w_{+2})\varphi^*] $, $\varphi^* \equiv x \exp(a_{11}x + a_{12}z)$; $\psi^* \equiv z \exp(a_{21}x + a_{22}z)$
2. Механизм Бонхоффера-Фаркаша (3)		
Нулевая ($\alpha = \beta = 0$)	$\tau = 1/[4(w_{+}w_{-})^{1/2}] \leq u_{\infty}/8$, $u_{\infty} = 1/r_{\infty}$, $r_{\infty} = (w_{+1}w_{+2} - w_{-1}w_{-2}) / (w_{+}^{1/2} + w_{-}^{1/2})^2$, $x_{\infty} = w_{+}^{1/2}/(w_{+}^{1/2} + w_{-}^{1/2})$, $z_{\infty} = 1 - x_{\infty}$.	$2\tau \operatorname{arth}(4(w_{+}z + w_{-}x)\tau)$, $w_{+} \equiv w_{+1} + w_{+2}$, $w_{-} \equiv w_{-1} + w_{-2}$
Одноуровневая ($\alpha = \beta \neq 0$)	$\tau^* = \tau \exp(-\alpha) \leq \exp(-\alpha) u_{\infty}/8$	$\exp(-\alpha) 2\tau \operatorname{arth}(4(w_{+}z + w_{-}x)\tau)$
Двухуровневая ($\alpha \neq \beta$)	$\tau^* = \exp(-\gamma)/[2w_{+}z_{\infty}(2 - \alpha + \gamma) + 2w_{-}x_{\infty}(2 - \beta + \gamma)] \leq \exp(-\gamma) u_{\infty}/8$, $\gamma \equiv \alpha x_{\infty} + \beta z_{\infty}$	$ \int dx / [2(w_{+}z^2 - w_{-}x^2)\varphi] $, $\varphi \equiv \exp(\alpha x + \beta z)$
Произвольная (α, β – любые)	$\tau^* = 1/ \lambda^* $, $\lambda^* = -2w_{+}x_{\infty}^*[2 + x_{\infty}^*(a_{11} - a_{12})]\varphi - 2w_{-}z_{\infty}^*[2 + z_{\infty}^*(a_{21} - a_{22})]\psi$	$ \int dx / (2w_{+}z^2\psi - 2w_{-}x^2\varphi) $, $\varphi \equiv \exp(a_{11}x_{\infty} + a_{12}z_{\infty})$, $\psi \equiv \exp(a_{21}x_{\infty} + a_{22}z_{\infty})$
3. Механизм (4)		
Нулевая ($\alpha = \beta = 0$)	$\tau = 1/(w_{+1} + w_{-1} + 4w_{+2}x_{\infty} + 4w_{-2}z_{\infty}) \leq u_{\infty}/(1 + \sqrt{2})^2$, $u_{\infty} = 1/r_{\infty}$; $r_{\infty} = w_{+1}z_{\infty} - w_{-1}x_{\infty} = w_{+2}x_{\infty}^2 - w_{-2}z_{\infty}^2$, $x_{\infty} = (4w_{-2} - 4w_{+2})(w_{+1} + 4w_{-2} + w_{-1} - (w_{+1}^2 + 2w_{-1}w_{+1} + 8w_{-1}w_{-2} + w_{-1}^2 + 8w_{+2}w_{+1} + 16w_{+2}w_{-2})^{1/2})$	$(2/b) \operatorname{arth}((2ax_{\infty} + b)/b)$, $a \equiv 2(w_{-2} - w_{+2})$, $b \equiv -(w_{+1} + 4w_{-2} + w_{-1})$, $c \equiv w_{+1} + 2w_{-2}$
Одноуровневая ($\alpha = \beta \neq 0$)	$\tau^* = \tau \exp(-\alpha) \leq \exp(-\alpha) u_{\infty}/(1 + \sqrt{2})^2$	$\exp(-\alpha) (2/b) \operatorname{arth}((2ax_{\infty} + b)/b)$, $a \equiv 2(w_{-2} - w_{+2})$, $c \equiv w_{+1} + 2w_{-2}$, $b \equiv -(w_{+1} + 4w_{-2} + w_{-1})$,
Двухуровневая ($\alpha \neq \beta$)	$\tau^* = \exp(-\gamma)/(w_{+1} - w_{+1}\alpha + w_{+1}\beta + w_{+1}\alpha x_{\infty} - w_{+1}\beta x_{\infty} + w_{-1} + w_{-1}\alpha x_{\infty} - w_{-1}\beta x_{\infty} + 4w_{+2}x_{\infty} + 2w_{+2}x_{\infty}^2\alpha - 2w_{+2}x_{\infty}^2\beta + 4w_{-2} - 4w_{-2}\alpha x_{\infty} - 2w_{-2}\alpha + 2w_{-2}\beta + 4w_{-2}\alpha x_{\infty} - 4w_{-2}\beta x_{\infty} - 2w_{-2}x_{\infty}^2\alpha + 2w_{-2}x_{\infty}^2\beta)$, $\gamma \equiv \alpha x_{\infty} + \beta z_{\infty}$	$ \int dx / [\exp(\varphi)(w_{+1}z + 2w_{-2}z^2 - w_{-1}x - 2w_{+2}x^2)] $, $\varphi \equiv \exp(\alpha x + \beta z)$
Произвольная (α, β – любые)	$\tau^* = 1/ \lambda^* $, $\lambda^* = -w_{+1}\psi + w_{+1}z_{\infty}^*(a_{21} - a_{22})\psi - w_{-1}\varphi - w_{-1}x_{\infty}^*(a_{11} - a_{12})\varphi - 4w_{+2}x_{\infty}^*\varphi - 2w_{+2}x_{\infty}^{*2}(a_{11} - a_{12})\varphi - 4w_{-2}z_{\infty}^*\psi + 2w_{-2}z_{\infty}^{*2}(a_{21} - a_{22})\psi$, $\varphi \equiv \exp(a_{11}x_{\infty} + a_{12}z_{\infty})$; $\psi \equiv \exp(a_{21}x_{\infty} + a_{22}z_{\infty})$	$ \int dx / [\psi(w_{+1}z + 2w_{-2}z^2) - \varphi(w_{-1}x + 2w_{+2}x^2)] $, $\varphi \equiv \exp(a_{11}x_{\infty} + a_{12}z_{\infty})$, $\psi \equiv \exp(a_{21}x_{\infty} + a_{22}z_{\infty})$

ВЫВОДЫ

Для двухстадийных каталитических реакций с кинетикой Марселина-Де Донде, учитывая

щей неидеальность реакционной среды в виде линейных функций поправок на химические потенциалы промежуточных веществ, установлены соотношения для определения времен релаксации в

безградиентном изотермическом реакторе. Определены оценки частот стадий и коэффициентов неидеальности на основе расчетных значений времен релаксации. Полученные результаты могут быть положены в основу решения прямой и обратной задач химической кинетики при наличии соответствующих нестационарных экспериментальных данных. Показано, что изменение концентраций реагентов изменяет уровень неидеальности реакционной среды и времена релаксации, что может быть использовано для управления скоростью и продолжительностью каталитических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия. 1979. 352 с.
2. Донде Д.Т., Ван Риссельберг П. Термодинамическая теория родства. М.: Metallurgy. 1984. 134 с.
3. Горбань А.Н. Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ). Новосибирск: Наука. 1984. 226 с.
4. Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S. Chemical complexity via simple models. Berlin, New York: De Gruyter. 2018. 364 p. DOI: 10.1515/9783110464948.
5. Arnaut L. Chemical Kinetics. From Molecular Structure to Chemical Reactivity. Elsevier. 2021. 695 p.
6. Кольцов Н.И., Федотов В.Х., Алексеев Б.В. Сложная кинетика химических реакций. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та. 2023. 252 с.
7. Кольцов Н.И., Федотов В.Х., Алексеев Б.В. Неидеальная химическая кинетика. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та. 2024. 266 с.
8. Варфоломеев С.Д., Семенова Н.А., Быков В.И., Цыбенкова С.Б. Кинетика химических процессов в мозге человека. Триггер-эффект и автостабилизация п-ацетиласпарагиновой кислоты. Докл. Акад. наук. 2019. Т. 484. № 4. С. 441-446. DOI: 10.31857/S0869-56524844441-446.
9. Темкин М.И. Релаксация скорости двухстадийной каталитической реакции. Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 5. С. 1095-1100.
10. Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука. 1986. 320 с.
11. 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.
12. Кольцов Н.И. Кинетические особенности быстрых релаксаций химических реакций. Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 23-30. DOI: 10.31857/S0207401X2009006X.
13. Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Гайдай Н.А., Агафонов Ю.А., Ботавина М.А., Лapidус А.Л. Исследование адсорбции диоксида углерода на хромоксидном катализаторе по линейному времени релаксации. Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 5. С. 582-591.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность Федотову В.Х. за полезное обсуждение работы.

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в статье.

The author expresses gratitude to Fedotov V.H. for a useful discussion of the work.

The author declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

REFERENCES

1. Kiperman S.L. Fundamentals of chemical kinetics in heterogeneous catalysis. M.: Khimiya. 1979. 352 p. (in Russian).
2. Donde D.T., Van Risselberg P. Thermodynamic theory of affinity. M.: Metallurgy. 1984. 134 p. (in Russian).
3. Gorban A.N. Bypass of equilibrium (equations of chemical kinetics and their thermodynamic analysis). Novosibirsk: Nauka. 1984. 226 p. (in Russian).
4. Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S. Chemical complexity via simple models. Berlin, New York: De Gruyter. 2018. 364 p. DOI: 10.1515/9783110464948.
5. Arnaut L. Chemical Kinetics. From Molecular Structure to Chemical Reactivity. Elsevier. 2021. 695 p.
6. Kol'tsov N.I., Fedotov V.Kh., Alekseev B.V. Complex kinetics of chemical reactions. Cheboksary: Izd. Chuvash. Univ. 2023. 252 p. (in Russian).
7. Kol'tsov N.I., Fedotov V.Kh., Alekseev B.V. Non-ideal chemical kinetics. Cheboksary: Izd. Chuvash. Univ. 2024. 266 p. (in Russian).
8. Varfolomeev S.D., Semenova N.A., Bykov V.I., Tsybenova S.B. Kinetics of chemical processes in the human brain. trigger effect and self-stabilization of n-acetylaspatic acid. DAN USSR. 2019. V. 484. N 2. P. 23-27 (in Russian). DOI: 10.1134/S0012501619020039.
9. Temkin M.I. Relaxation of the rate of a two-stage catalytic reaction. Kinet. Katal. 1976. V. 17. N 5. P. 1095-1100 (in Russian).
10. Gorban A.N., Bykov V.I., Yablonsky G.S. Essays on chemical relaxation. Novosibirsk: Nauka. 1986. 320 p. (in Russian).
11. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. Estimates of nonlinear relaxation times of catalytic reactions. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2014. V. 57. N 2. P. 63-67 (in Russian).
12. Kol'tsov N.I. Kinetic Characteristic Features of the Fast Relaxations of Chemical Reactions. Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. N 5. P. 765-772. DOI: 10.1134/S1990793120050061.
13. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I., Gaidai N.A., Agafonov Yu.A., Botavina M.A., Lapidus A.L. Study of carbon dioxide adsorption on chromium oxide and gallium oxide catalysts on the basis of linear relaxation times. Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 5. P. 719-726. DOI: 10.1134/S1070427216050062.

14. **Кольцов Н.И.** Исследование адсорбции CO₂ на хромосидном катализаторе по нелинейным временам релаксации. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 46-52. DOI: 10.6060/tcct.20186102.5584.
15. **Кольцов Н.И.** Времена релаксации химических реакций с произвольной кинетикой. *Журн. прикл. химии*. 2022. Т. 95. № 4. С. 437-443. DOI: 10.31857/S004446182204003X.
16. **Кольцов Н.И.** Влияние дополнительных медленных стадий на кинетические закономерности химических реакций. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 8. С. 32-38. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6618.
17. **Kol'tsov N.I.** Relaxation invariants of chemical reactions. *React. Kinet. Mech. Catal.* 2022. V. 135. N 5. P. 2307-2321. DOI: 10.1007/s11144-022-02253-3.
18. **Князева А.Г.** Вариант описания неравновесной химической кинетики. *Хим. физика и мезоскопия*. 2021. Т. 23. № 1. С. 5-17. DOI: 10.15350/17270529.2021.1.1.
19. **Леонов А.С.** Решение некорректно поставленных обратных задач: очерк теории, практические методы и демонстрации в МАТЛАБ. М.: Либроком. 2016. 360 с.
20. **Кольцов Н.И., Федотов В.Х.** Инварианты и обратные задачи химической кинетики. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та. 2022. 240 с.
21. **Евстратова О.Д., Моисеева Л.В.** Исследование релаксационных свойств биополимерного волокнисто-пористого материала. *Бутлеров. сообщ.* 2021. Т. 66. № 4. С. 52-58. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-66-4-52.
22. **Севостьянов П.А., Самойлова Т.А., Белевитин А.А., Бурдин И.М.** О робастности оценки времени релаксации. *Инж. Вестн. Дона*. 2023. № 6 (102). С. 594-602.
23. **Гладков С.О., Богданова С.Б.** Об аналитических решениях квазиклассического кинетического уравнения высших порядков теории возмущений по времени релаксации. *Изв. вузов. Физика*. 2018. Т. 61. № 5(725). С. 28-35. DOI: 10.1007/s11182-018-1467-6.
24. **Товбин Ю.К.** Поверхностное натяжение: механика, термодинамика и времена релаксации. *Журн. физ. химии*. 2018. Т. 92. № 6. С. 853-870. DOI: 10.7868/S004445371806002X.
25. **Кирсанов Ю.А., Кирсанов А.Ю., Гильфанов К.Х., Юдахин А.Е.** Об измерении времени тепловой релаксации в переходных термических процессах твердых тел. *Изв. вузов. Авиац. техника*. 2015. № 3. С. 3-8. DOI: 10.3103/S1068799815030010.
26. **Титова Е.А., Александров Д.В., Галенко П.К.** Время релаксации к стационарному росту вторичных ветвей дендрита. *Расплавы*. 2019. № 2. С. 177-185. DOI: 10.1134/S0235010619020051.
27. **Старостин А.Н., Кочетов И.В., Курносков А.К., Петрушевич Ю.В., Таран М.Д.** Влияние квантовых поправок, связанных с увеличением плотности газа, на время колебательной релаксации. *Журн. эксперим. и теор. физики*. 2023. Т. 164. № 1. С. 29-36. DOI: 10.31857/S0044451023070039.
28. **Товбин Ю.К.** Второе начало термодинамики, термодинамика Гиббса и времена релаксации термодинамических параметров. *Журн. физ. химии*. 2021. Т. 95. № 4. С. 483-507. DOI: 10.31857/S0044453721020266.
29. **Тебенков А.В., Суханова Г.В., Бабушкин А.Н.** Фазовые переходы и время релаксации проводимости в кремнии. *Изв. Уфим. науч. центра РАН*. 2021. № 2. С. 30-32. DOI: 10.31040/2222-8349-2021-0-2-30-32.
14. **Kol'tsov N.I.** Study of CO₂ adsorption on chromium oxide catalyst by nonlinear relaxation times. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 2. P. 46-52. DOI: 10.6060/tcct.20186102.5584.
15. **Kol'tsov N.I.** Relaxation Times of Chemical Reactions with Arbitrary Kinetics. *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. N 4. P. 499-505. DOI: 10.1134/S1070427222040048.
16. **Кольцов Н.И.** Influence of additional slow stages on kinetic regularities of chemical reactions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 8. P. 32-38. DOI: 10.6060/ivkkt.20226508.6618.
17. **Kol'tsov N.I.** Relaxation invariants of chemical reactions. *React. Kinet. Mech. Catal.* 2022. V. 135. N 5. P. 2307-2321. DOI: 10.1007/s11144-022-02253-3.
18. **Knyazeva A.G.** A variant of description of nonequilibrium chemical kinetics. *Khim. Fiz. Mesoscopy*. 2021. V. 23. N 1. P. 5-17 (in Russian). DOI: 10.15350/17270529.2021.1.1.
19. **Leonov A.S.** Solution of ill-posed inverse problems: outline of theory, practical methods and demonstrations in MATLAB. M.: Librokom. 2016. 360 p. (in Russian).
20. **Kol'tsov N.I., Fedotov V.Kh.** Invariants and inverse problems of chemical kinetics. *Cheboxsary: Izd. Chuvash. Univ.* 2022. 240 p. (in Russian).
21. **Evstratova O.D., Moiseeva L.V.** Study of relaxation properties of biopolymer fibrous-porous material. *Butlerov. Soobshch.* 2021. V. 66. N 4. P. 52-58 (in Russian). DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-66-4-52.
22. **Sevostyanov P.A., Samoilova T.A., Belevitin A.A., Burdin I.M.** On the robustness of relaxation time estimation. *Inzh. Vestn. Dona*. 2023. N 6 (102). P. 594-602 (in Russian).
23. **Gladkov S.O., Bogdanova S.B.** On analytical solutions of the semiclassical kinetic equation of higher orders of perturbation theory in relaxation time. *Izv. Vuzov. Fizika*. 2018. V. 61. N 5(725). P. 28-35 (in Russian). DOI: 10.1007/s11182-018-1467-6.
24. **Tovbin Yu.K.** Surface tension: mechanics, thermodynamics and relaxation times. *J. Phys. Chem.* 2018. V. 92. N 6. P. 853-870 (in Russian). DOI: 10.7868/S004445371806002X.
25. **Kirsanov Yu.A., Kirsanov A.Yu., Gilfanov K.Kh., Yudakhin A.E.** On measuring the thermal relaxation time in transient thermal processes of solids. *Izv. Vuzov. Aviats. Tekh.* 2015. N 3. P. 3-8 (in Russian). DOI: 10.3103/S1068799815030010.
26. **Titova E.A., Aleksandrov D.V., Galenko P.K.** Relaxation time to stationary growth of secondary dendrite branches. *Rasplavy*. 2019. N 2. P. 177-185 (in Russian). DOI: 10.1134/S0235010619020051.
27. **Starostin A.N., Kochetov I.V., Kurnosov A.K., Petrushevich Yu.V., Taran M.D.** Influence of quantum corrections associated with an increase in gas density on the vibrational relaxation time. *J. Experim. Teoret. Fiz.* 2023. V. 164. N 1. P. 29-36 (in Russian). DOI: 10.31857/S0044451023070039.
28. **Tovbin Yu.K.** The second law of thermodynamics, Gibbs thermodynamics and relaxation times of thermodynamic parameters. *Zhurn. Fiz. Khim.* 2021. V. 95. N 4. P. 483-507 (in Russian). DOI: 10.31857/S0044453721020266.
29. **Tebnikov A.V., Sukhanova G.V., Babushkin A.N.** Phase transitions and conductivity relaxation time in silicon. *Izv. Ufim. Nauch. Tsentra RAN*. 2021. N 2. P. 30-32 (in Russian). DOI: 10.31040/2222-8349-2021-0-2-30-32.

30. **Анисимов А.В., Суслов М.А.** Влияние внешнего газового давления на магнитную релаксацию воды в клетках растений. *Биофизика*. 2016. Т. 61. № 1. С. 78-85. DOI: 10.1134/S0006350916010024.
31. **Немилов С.В., Балашов Ю.С.** Особенности релаксационных процессов при нагревании стекол в области стеклования по данным спектров механической релаксации (обзор). *Физика и химия стекла*. 2016. Т. 42. № 2. С. 169-190. DOI: 10.1134/S1087659616020139.
32. **Товбин Ю.К., Комаров В.Н., Гвоздева Е.Е.** Вопросы анализа характерных времен вакансионной релаксации в малых твердых телах при адсорбции и абсорбции. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2017. Т. 53. № 4. С. 339-350. DOI: 10.7868/S0044185617040222.
33. **Платэ Н.А., Сливинский Е.В.** Основы химии и технологии мономеров. М: Наука: МАИК «Наука/Интерпериодика». 2002. 696 с.
34. **Андреева Т.Г.** Математика: Специальные функции и некоторые приложения. СПб: РГТМУ. 2013. С. 9.
30. **Anisimov A.V., Suslov M.A.** Effect of external gas pressure on magnetic relaxation of water in plant cells. *Biofizika*. 2016. V. 61. N 1. P. 78-85 (in Russian). DOI: 10.1134/S0006350916010024.
31. **Nemilov S.V., Balashov Yu.S.** Features of relaxation processes during heating of glasses in the glass transition region according to mechanical relaxation spectra (review). *Fiz. Khim. Stekla*. 2016. V. 42. N 2. P. 169-190 (in Russian). DOI: 10.1134/S1087659616020139.
32. **Tovbin Yu.K., Komarov V.N., Gvozdeva E.E.** Issues of analysis of characteristic times of vacancy relaxation in small solids during adsorption and absorption. *Fizikokhim. Pov-erkh..Zashchita Mater*. 2017. V. 53. N 4. P. 339-350 (in Russian). DOI: 10.7868/S0044185617040222.
33. **Plate N.A., Slivinsky E.V.** Fundamentals of chemistry and technology of monomers. M.: MAIK «Nauka/Interperiodika». 2002. 696 p. (in Russian).
34. **Andreeva T.G.** Mathematics: Special functions and some applications. SPb.: RGMU. 2013. P. 9. (in Russian).

Поступила в редакцию 28.11.2024

Принята к опубликованию 23.01.2025

Received 28.11.2024

Accepted 23.01.2025