

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗ

УДК 541.124/128

ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
С НЕИДЕАЛЬНОЙ КИНЕТИКОЙ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОМ
БЕЗГРАДИЕНТНОМ РЕАКТОРЕ

© 2022 г. Н. И. Кольцов*

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Чебоксары, Россия

*E-mail: fyh@inbox.ru

Поступила в редакцию 16.11.2020;

после доработки 24.05.2021;

принята в печать 21.06.2021

Изложен метод установления линейных законов сохранения по данным нестационарных экспериментов для химических реакций, протекающих по неидеальным кинетическим законам в открытом неизотермическом безградиентном реакторе. Показана возможность применения полученных законов сохранения для решения обратной задачи, связанной с установлением механизмов химических реакций, протекающих по кинетике Марселина–де Донде.

Ключевые слова: химические реакции, безградиентный реактор, нестационарные эксперименты, законы сохранения, неидеальная кинетика.

DOI: 10.31857/S0207401X22010083

ВВЕДЕНИЕ

Основным постулатом химической кинетики является “идеальный” кинетический закон (КЗ) действующих масс (ЗДМ), открытый К. Гульдбергом и П. Вааге (*C. Guldberg, P. Waage*, 1865). Согласно этому закону скорость элементарной необратимой реакции пропорциональна произведению концентраций реагентов с учетом их стехиометрии. Однако идеальный КЗ выполняется приближенно и применим только к элементарным реакциям, протекающим в изотермических системах при небольших концентрациях реагентов [1–3]. Поэтому при моделировании реальных систем необходимо учитывать возможное влияние различных осложняющих факторов, основным из которых является химическая неидеальность. Поиски “неидеальных” КЗ предпринимались Р. Марселином (*R. Marcelin*, 1915), Т. де Донде и П. Ван Риссельбергом (*Th. de Donder, P. Van Rysselberghe*, 1936), И. Пригожиным (*I. Prigogin*, 1954), М. Фейнбергом (*M. Feinberg*, 1972), Ф. Хорном, Р. Джексоном (*F. Horn, R. Jackson*, 1972) и другими [4–9]. В этих работах сформировались различные гипотезы адекватного описания скорости элементарной реакции по неидеальному КЗ – через химические активности, химическое сродство, химические потенциалы и др. Исследования корректности различных форм неидеальных КЗ проведены в серии работ Г.С. Яблонского, А.Н. Горбаня, В.И. Быкова с соавт. [10–17]. В этих работах были уточнены

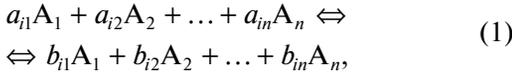
термодинамические ограничения на КЗ и исследованы возможные последствия их нарушения (ложные критические явления [15]). Неидеальные КЗ применялись Ю.С. Снаговским, М.Г. Слинко, А.Г. Зыскиным и другими [18–21] при исследовании каталитических реакций на неоднородных поверхностях. Неидеальный КЗ для описания химических процессов в мозге человека использовали С.Д. Варфоломеев и соавт. [22].

Кинетические законы являются постулатами, но их формализм в первую очередь должен быть согласован с фундаментальными физическими принципами, основными из которых являются законы сохранения (ЗС). Так, в закрытых системах должны выполняться стехиометрические ЗС массы, а в изолированных системах – и ЗС энергии [3]. В открытых системах эти закономерности могут существенно нарушаться и обнаружение ЗС становится нетривиальной задачей. Новые типы таких ЗС (термодинамические) недавно обнаружены в закрытых [23–26] и открытых системах (мультиэкспериментные) [27–31]. Учитывая, что законы сохранения зависят от особенностей протекания химических реакций и известные ЗС применимы для реакций, описываемых идеальным ЗДМ, представляет интерес исследовать ЗС реакций, протекающих по неидеальному КЗ. В связи с этим рассмотрим метод установления линейных законов сохранения химических реакций, протекающих по неидеальным кинетиче-

ским законам общего вида в открытом неизотермическом безградиентном реакторе.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пусть химическая реакция с участием веществ A_j включает стадии



где a_{ij}, b_{ij} – стехиометрические коэффициенты; $i = 1, \dots, s$ – номер стадии; $j = 1, \dots, n$ – номер реагента. Динамика реакции (1) в открытом неизотермическом реакторе идеального смешения (НРИС) описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ) [1–3]:

$$A_j' = \sum_i (b_{ij} - a_{ij})r_i + q_0 A_{j0} - q A_j, \quad (2)$$

$$T' = \sum_i r_i Q_i + \alpha(T_x - T) + q_0 T_0 - q T, \quad (3)$$

где $r_i(A_j, T, f_j)$ – неидеальный неизотермический КЗ общего вида, 1/с; A_j – концентрации реагентов, мольн. доли; T – безразмерная температура; f_j – безразмерные функции неидеальности реагентов; A_{j0}, T_0 – начальные условия (н.у.); q_0, q – начальная и текущая скорости потока в реакторе, 1/с; T_x – безразмерная температура стенки реактора; α – коэффициент теплопередачи через стенку реактора, 1/с; Q_i – безразмерные относительные тепловые эффекты стадий.

Запишем для каждой элементарной стадии неидеальный КЗ общего вида, согласованный с термодинамикой [4–17]:

$$r_i(A_j, T) = r_i^0(A_j, T) \times \left[\exp\left(\sum a_{ij}\mu_j\right) - \exp\left(\sum b_{ij}\mu_j\right) \right], \quad i = 1, \dots, s, \quad (4)$$

где $r_i^0 > 0$ – кинетические множители; r_i/r_i^0 – термодинамические функции скорости;

$$\mu_j = m_j/RT = \mu_{j0}(T) + \ln A_j + f_j(A_j, T) \quad (5)$$

безразмерные псевдохимические потенциалы реагентов [8] (индекс “0” соответствует идеальной кинетике); здесь m_j – химические потенциалы реагентов. Будем считать, что для КЗ, описываемых выражениями (2)–(5), термодинамические ограничения (симметрия потенциалов, их положительность, существование функции Ляпунова) выполняются. Соотношения (4), (5) выражают различные КЗ с учетом термодинамики реакции. В идеальных системах $f_j = 0$ и они совпадают с ЗДМ: $r_i = k_{i0} \times \exp(-E_i/RT) \Pi A_j^{a_{ij}} - k_{-i0} \exp(-E_{-i}/RT) \Pi A_j^{b_{ij}}$, где k_{i0}, k_{-i0} – предэкспоненты констант скоростей стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с; E_i, E_{-i} – энергии активации стадий; R – универ-

сальная газовая постоянная. В неидеальных системах μ_j и f_j могут быть заданы различным (допустимым) образом.

В закрытых идеальных системах ($q = q_0 = 0$) число линейных стехиометрических ЗС в соответствии с правилом Гиббса равно [32]

$$N = n - \text{rank}(b_{ij} - a_{ij}), \quad (6)$$

где rank – ранг стехиометрической матрицы (число независимых реагентов). Такие ЗС сохраняются в неидеальных системах и имеют вид

$$\sum_j \alpha_{mj} A_j = \sum_j \alpha_{mj} A_{j0}, \quad m = 1, 2, \dots, N, \quad (7)$$

где α_{mj} – константы, зависящие от стехиометрии стадий реакции. В изолированных идеальных и неидеальных системах (при $\alpha = 0$) могут также выполняться и температурные линейные ЗС:

$$\sum_j \beta_{kj} A_j + \beta_k T = \sum_j \beta_{kj} A_{j0} + \beta_k T_0, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (8)$$

где β_{kj}, β_k – константы, зависящие от стехиометрии и температурных параметров реакции.

Для открытых идеальных и неидеальных систем (при $q \neq q_0$) алгебраические ЗС (7), (8) нарушаются, но формируются более общие линейные дифференциальные ЗС вида

$$\begin{aligned} \sum_j \alpha_{mj} A_j' &= q_0 \sum_j \alpha_{mj} A_{j0} - \\ &- q \sum_j \alpha_{mj} A_j, \quad m = 1, 2, \dots, N, \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \sum_j \beta_{kj} A_j' + \beta_k T' &= q_0 \left(\sum_j \beta_{kj} A_{j0} + \beta_k T_0 \right) - \\ &- q \left(\sum_j \beta_{kj} A_j + \beta_k T \right), \quad k = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (10)$$

Проинтегрируем эти линейные по концентрациям и температуре ОДУ:

$$\begin{aligned} q \sum_j \alpha_{mj} A_j &= \\ = \sum_j \alpha_{mj} A_{j0} [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)], \quad m = 1, 2, \dots, N. \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} q \left(\sum_j \beta_{kj} A_j + \beta_k T \right) &= \left(\sum_j \beta_{kj} A_{j0} + \beta_k T_0 \right) \times \\ &\times [q_0 + (q - q_0) \exp(-qt)], \quad k = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (12)$$

Исключим время из каждой пары этих равенств и найдем концентрационные и температурные ли-

нейные ЗС, которые выполняются при любом КЗ с любыми функциями неидеальности:

$$\begin{aligned} & \sum_j \alpha_{mj} A_j \sum_j \beta_{mj} A_{0j} = \\ & = \sum_j \beta_{mj} A_j \sum_j \alpha_{mj} A_{0j}, \quad m = 1, 2, \dots, \end{aligned} \quad (13)$$

$$\begin{aligned} & \sum_j \alpha_{mj} A_j \left(\sum_j \beta_{kj} A_{0j} + \beta_k T_0 \right) = \\ & = \left(\sum_j \beta_{kj} A_j + \beta_k T \right) \sum_j \alpha_{mj} A_{0j}, \quad k = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (14)$$

Эти ЗС зависят не только от стехиометрических и температурных параметров реакции, но и от начальных условий. Кроме того, эти ЗС могут быть использованы при решении обратной задачи, связанной с установлением механизма протекания реакции. Для этого перепишем соотношения (13) и (14) в удобном для экспериментальной проверки виде с постоянной правой частью (при этом знаменатели должны быть отличны от нуля):

$$\begin{aligned} K_m & \equiv \sum_j \alpha_{mj} A_j / \sum_j \beta_{mj} A_j = \\ & = \sum_j \alpha_{mj} A_0 / \sum_j \beta_{mj} A_0, \quad m = 1, 2, \dots, \end{aligned} \quad (15)$$

$$\begin{aligned} L_k & \equiv \sum_j \alpha_{mj} A_j / \left(\sum_j \beta_{kj} A_j + \beta_k T \right) = \\ & = \sum_j \alpha_{mj} A_0 / \left(\sum_j \beta_{kj} A_0 + \beta_k T_0 \right), \quad k = 1, 2, \dots \end{aligned} \quad (16)$$

Для решения обратной задачи для конкретной реакции необходимо измерить значения концентраций реагентов и температуры в различные моменты времени, подставить их в ЗС (15), (16) и проверить выполнение этих ЗС с учетом ошибок измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применим изложенный метод для установления линейных законов сохранения некоторых химических реакций, протекающих по неидеальным КЗ в открытом неизотермическом безградиентном реакторе.

Пример 1. Рассмотрим одностадийную реакцию



протекающую в неизотермическом безградиентном реакторе по неидеальному КЗ (4) с псевдохимическими потенциалами (5):

$$\begin{aligned} \mu_A & = \ln A + f_A, \quad \mu_B = \ln B + f_B, \\ \mu_C & = \ln C + f_C, \end{aligned} \quad (1.2)$$

где A, B, C – концентрации реагентов; $f_A = A, f_B = B^2, f_C = ABC$ – произвольно заданные функции не-

идеальности реагентов. Запишем для такой системы ОДУ в виде выражений (2)–(5):

$$\begin{aligned} A' & = -r_1 + q_0 A_0 - qA, \quad B' = -r_1 + q_0 B_0 - qB, \\ C' & = r_1 + q_0 C_0 - qC, \end{aligned} \quad (1.3)$$

$$T' = r_1 Q_1 + \alpha(T_x - T) + q_0 T_0 - qT,$$

где $r_1 = k_{10} \exp(-E_1/RT) A B \exp(A) \exp(B^2) - k_{-10} \times \exp(-E_{-1}/RT) C \exp(ABC)$. Для этой системы $\alpha_{11} = -\alpha_{12} = 1, \alpha_{13} = 0, \alpha_{21} = \alpha_{22} = 1, \alpha_{23} = \alpha_{31} = 0, \alpha_{32} = \alpha_{33} = 1, \beta_{11} = 1, \beta_{12} = \beta_{13} = 0, \beta_{21} = 1, \beta_{22} = 1, \beta_{23} = 0, \beta_{31} = \beta_{32} = 0, \beta_{33} = 1, \beta_3 = -1$ и соотношения (9), (10) примут вид

$$A' - B' = q_0(A_0 - B_0) - q(A - B), \quad (1.4)$$

$$A' + C' = q_0(A_0 + C_0) + q(A + C),$$

$$B' + C' = q_0(B_0 + C_0) + q(B + C),$$

$$A' Q_1 + T' = q_0(A_0 Q_1 + T_0) - q(A Q_1 + T),$$

$$B' Q_1 + T' = q_0(B_0 Q_1 + T_0) - q(B Q_1 + T),$$

$$C' Q_1 - T' = q_0(C_0 Q_1 - T_0) - q(C Q_1 - T).$$

Решения этих ОДУ в виде выражений (11), (12) соответственно запишутся как

$$\begin{aligned} q(A - B) & = q_0(A_0 - B_0) + \\ & + (q - q_0)(A_0 - B_0) \exp(-qt), \end{aligned} \quad (1.5)$$

$$\begin{aligned} q(A + C) & = q_0(A_0 + C_0) + \\ & + (q - q_0)(A_0 + C_0) \exp(-qt), \end{aligned} \quad (1.6)$$

$$\begin{aligned} q(B + C) & = q_0(B_0 + C_0) + \\ & + (q - q_0)(B_0 + C_0) \exp(-qt), \end{aligned} \quad (1.7)$$

$$\begin{aligned} q(A Q_1 + T) & = q_0(A_0 Q_1 + T_0) + \\ & + (q - q_0)(A_0 Q_1 + T_0) \exp(-qt). \end{aligned} \quad (1.8)$$

$$\begin{aligned} q(B Q_1 + T) & = q_0(B_0 Q_1 + T_0) + \\ & + (q - q_0)(B_0 Q_1 + T_0) \exp(-qt). \end{aligned} \quad (1.9)$$

$$\begin{aligned} q(C Q_1 - T) & = q_0(C_0 Q_1 - T_0) + \\ & + (q - q_0)(C_0 Q_1 - T_0) \exp(-qt). \end{aligned} \quad (1.10)$$

Разбивая эти шесть равенств на все возможные пары и исключая из них время, найдем $6!/(3! \times 3!) = 20$ линейных ЗС, справедливых при любом КЗ. Приведем для краткости только два из них, полученные, например, из пар (1.5)–(1.6) и (1.7)–(1.8) соответственно

$$(A + C)(A_0 - B_0) = (A - B)(A_0 + C_0). \quad (1.11)$$

$$(A Q_1 + T)(B_0 + C_0) = (B + C)(A_0 Q_1 + T_0). \quad (1.12)$$

Применим эти ЗС для решения обратной задачи. Решим вначале прямую задачу, например, при $k_{10} = k_{-10} = 1, q_0 = 1, q = 1/2, T_x = 2/3, E_1 = E_{-1} = 2, R = 2, \alpha = 0, A_0 = B_0 = 1/2, C_0 = 0, T_0 = 1, Q_1 = 1$ и примем расчетные нестационарные данные за

экспериментальные. Пусть для трех различных моментов времени $t = (1, 2, 3)$ они составили $A \approx B \approx (0.52, 0.54, 0.55)$, $C \approx (0.17, 0.28, 0.34)$, $T \approx (1.57, 1.91, 2.11)$. Подставим эти значения в ЗС (1.11) и (1.12) и убедимся, что они приближенно выполняются. Следовательно, ЗС (1.11) и (1.12) согласуются со схемой реакции (1.1).

Пример 2. Рассмотрим реакцию



протекающую через две стадии по схеме



по неидеальному КЗ вида (4) с потенциалами вида (5), например

$$\mu_A = \mu_{A0} + \ln A + A^{3/4}, \quad \mu_B = \mu_{B0} + \ln B + B^{1/2}, \quad (2.3)$$

$$\mu_C = \mu_{C0} + \ln C + C^{1/4}, \quad \mu_D = \mu_{D0} + \ln D + D^{1/8},$$

где A, B, C, D — концентрации реагентов. Запишем уравнения (2)–(5) для схемы (2.2) в виде

$$A' = -r_1 + q_0 A_0 - qA, \quad B' = r_1 - r_2 + q_0 B_0 - qB, \\ C' = r_2 + q_0 C_0 - qC, \quad D' = r_2 + q_0 D_0 - qD, \quad (2.4)$$

$$T' = r_1 Q_1 + r_2 Q_2 + \alpha(T_x - T) + q_0 T_0 - qT,$$

где $r_1 = k_{10} \exp(-E_1/RT) A \exp(A^{3/4}) - k_{-10} \exp(-E_{-1}/RT) \times B \exp(B^{1/2})$, $r_2 = k_{20} \exp(-E_2/RT) B \exp(B^{1/2}) - k_{-20} \times \exp(-E_{-2}/RT) C D \exp(C^{1/4}) \exp(D^{1/8})$.

Для системы (2.4) соотношения (9), (10) примут вид

$$A' + B' + C' = q_0 (A_0 + B_0 + C_0) + q(A + B + C), \\ A' + B' + D' = q_0 (A_0 + B_0 + D_0) + q(A + B + D), \\ C' - D' = q_0 (C_0 - D_0) - q(C - D), \quad (2.5)$$

$$A' Q_1 - C' Q_2 + T' = \\ = q_0 (A_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0) - q(A Q_1 - C Q_2 + T),$$

$$A' Q_1 - D' Q_2 + T' = \\ = q_0 (A_0 Q_1 - D_0 Q_2 + T_0) - q(A Q_1 - D Q_2 + T).$$

Запишем решения этих ОДУ в виде выражений (11) и (12) соответственно

$$q(A + B + C) = q_0 (A_0 + B_0 + C_0) + \\ + (q - q_0)(A_0 + B_0 + C_0) \exp(-qt), \\ q(A + B + D) = q_0 (A_0 + B_0 + D_0) + \\ + (q - q_0)(A_0 + B_0 + D_0) \exp(-qt), \\ q(C - D) = q_0 (C_0 - D_0) + \\ + (q - q_0)(C_0 - D_0) \exp(-qt), \quad (2.6)$$

$$q(A Q_1 - C Q_2 + T) = q_0 (A_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0) + \\ + (q - q_0)(A_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0) \exp(-qt),$$

$$q(A Q_1 - D Q_2 + T) = q_0 (A_0 Q_1 - D_0 Q_2 + T_0) + \\ + (q - q_0)(A_0 Q_1 - D_0 Q_2 + T_0) \exp(-qt).$$

Из этих равенств после исключения времени следуют $5!/(2! \times 3!) = 10$ линейных ЗС для неидеальных КЗ (приведем некоторые из них):

$$(A + B + C)(C_0 - D_0) = (C - D)(A_0 + B_0 + C_0), \\ (A + B + D)(C_0 - D_0) = (C - D)(A_0 + B_0 + D_0), \\ (C - D)(A_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0) = \\ = (A Q_1 - C Q_2 + T)(C_0 - D_0), \quad (2.7) \\ (A + B + C)(A_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0) = \\ = (A Q_1 - C Q_2 + T)(A_0 + B_0 + C_0), \\ (A + B + D)(B_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0) = \\ = (B Q_1 - C Q_2 + T)(A_0 + B_0 + D_0) \text{ и др.}$$

Перепишем их в виде (15), (16), удобном для экспериментальной проверки:

$$K_1 = (C - D)/(A + B + C) = \\ = (C_0 - D_0)/(A_0 + B_0 + C_0), \\ K_2 = (C - D)/(A + B + D) = \\ = (C_0 - D_0)/(A_0 + B_0 + D_0), \\ L_1 = (C - D)/(A Q_1 - C Q_2 + T) = \\ = (C_0 - D_0)/(A_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0), \quad (2.8) \\ L_2 = (A Q_1 - C Q_2 + T)/(A + B + C) = \\ = (A_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0)/(A_0 + B_0 + C_0), \\ L_3 = (B Q_1 - C Q_2 + T)/(A + B + D) = \\ = (B_0 Q_1 - C_0 Q_2 + T_0)/(A_0 + B_0 + D_0) \text{ и др.}$$

Пример 3. Если же реакция (2.1) протекает по альтернативной схеме:



по тому же КЗ (4) с потенциалами (2.3), то уравнения (2)–(5) примут вид

$$A' = -r_1 + q_0 A_0 - qA, \quad B' = r_1 - r_2 + q_0 B_0 - qB, \\ C' = r_1 + q_0 C_0 - qC, \quad D' = r_2 + q_0 D_0 - qD, \quad (3.2) \\ T' = r_1 Q_1 + r_2 Q_2 + \alpha(T_x - T) + q_0 T_0 - qT.$$

Для системы (3.2) соотношения (9), (10) запишутся как

$$A' + C' = q_0 (A_0 + C_0) + q(A + C), \\ A' + B' + D' = \\ = q_0 (A_0 + B_0 + D_0) + q(A + B + D), \quad (3.3) \\ A' Q_1 - D' Q_2 + T' = \\ = q_0 (A_0 Q_1 - D_0 Q_2 + T_0) - q(A Q_1 - D Q_2 + T),$$

$$C'Q_1 - D'Q_2 + T' = \\ = q_0(C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) - q(CQ_1 - DQ_2 + T).$$

Запишем решения этих ОДУ в виде выражений (11), (12) соответственно

$$\begin{aligned} q(A + C) &= q_0(A_0 + C_0) + \\ &+ (q - q_0)(A_0 + C_0)\exp(-qt), \\ q(A + B + D) &= q_0(A_0 + B_0 + D_0) + \\ &+ (q - q_0)(A_0 + B_0 + D_0)\exp(-qt), \\ q(AQ_1 - DQ_2 + T) &= q_0(A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) + \\ &+ (q - q_0)(A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0)\exp(-qt), \\ q(CQ_1 - DQ_2 + T) &= q_0(C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) + \\ &+ (q - q_0)(C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0)\exp(-qt). \end{aligned} \quad (3.4)$$

Из этих равенств следуют $4!/(2! \times 2!) = 6$ линейных ЗС, справедливых при неидеальных КЗ, (приведем их полностью) в виде

$$\begin{aligned} (A + C)(A_0 + B_0 + D_0) &= (A + B + D)(A_0 + C_0), \\ (A + C)(A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) &= \\ &= (AQ_1 - DQ_2 + T)(A_0 + C_0), \\ (A + C)(C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) &= \\ &= (CQ_1 - DQ_2 + T)(A_0 + C_0), \\ (A + B + D)(A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) &= \\ &= (AQ_1 - DQ_2 + T)(A_0 + B_0 + D_0), \\ (A + B + D)(C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) &= \\ &= (CQ_1 - DQ_2 + T)(A_0 + B_0 + D_0), \\ (AQ_1 - DQ_2 + T)(C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0) &= \\ &= (CQ_1 - DQ_2 + T)(A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0). \end{aligned} \quad (3.5)$$

Как видно, эти ЗС отличаются от ЗС, описываемых выражениями (2.7) и поэтому могут быть использованы для решения обратной задачи, связанной с уточнением механизма реакции (2.1) при описании ее кинетики неидеальными КЗ. Перепишем ЗС (3.5) в виде (15), (16):

$$\begin{aligned} K_1 &= (A + C)/(A + B + D) = \\ &= (A_0 + C_0)/(A_0 + B_0 + D_0), \\ L_1 &= (AQ_1 - DQ_2 + T)/(A + C) = \\ &= (A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0)/(A_0 + C_0), \\ L_2 &= (AQ_1 - DQ_2 + T)/(A + B + D) = \\ &= (A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0)/(A_0 + B_0 + D_0), \\ L_3 &= (CQ_1 - DQ_2 + T)/(A + B + D) = \\ &= (C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0)/(A_0 + B_0 + D_0), \\ L_4 &= (CQ_1 - DQ_2 + T)/(AQ_1 - DQ_2 + T) = \\ &= (C_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0)/(A_0Q_1 - D_0Q_2 + T_0). \end{aligned} \quad (3.6)$$

Применим ЗС (2.8) и (3.6) для решения обратной задачи по уточнению механизма реакции (2.1). Измерим нестационарные концентрации реагентов и температуры, подставим их в любые из ЗС (2.8) и (3.6) и проверим выполнение последних с учетом ошибок измерений.

Пусть для реакции (2.1) в моменты времени $t = (0, 1, 2, 3, 4, 5)$ при $A_0 = 1, B_0 = 0, C_0 = 0, D_0 = 0, T_0 = 1, Q_1 = 1, Q_2 = 1$ получены с ошибкой 5% следующие экспериментальные данные $A \approx (1, 0.81, 0.81, 0.84, 0.86, 0.87), B \approx (0, 0.46, 0.52, 0.58, 0.62, 0.64), C \approx (0, 15, 0.34, 0.40, 0.43, 0.45), D \approx (0, 15, 0.35, 0.41, 0.42, 0.43), T \approx (1, 1.03, 2.18, 2.84, 3.17, 3.35)$. Тогда, для схемы (2.2) согласно (2.8) теоретическое (точное) значение ЗС $L_2 = (AQ_1 - CQ_2 + T)/(A + B + C) = 2$, а экспериментальные (приближенные) значения $L_2 \approx (2, 1.96, 1.98, 1.97, 1.98, 1.96)$ согласуются с теорией в пределах ошибки порядка 5%. При этом для схемы (3.1) согласно (3.6) точное значение ЗС $L_3 = (CQ_1 - DQ_2 + T)/(A + B + D) = 1$, а экспериментальные значения $L_3 \approx (1, 1.53, 1.70, 1.74, 1.76, 1.77)$ отличаются от точного значения на 50–70%. Следовательно, реакция (2.1) протекает по схеме (2.2), а не по схеме (3.1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод установления линейных законов сохранения (ЗС) на основе данных нестационарных экспериментов для химических реакций с неидеальной кинетикой Марселина–де Донде, протекающих в открытом неизотермическом безградиентном реакторе. Эти ЗС связывают концентрации реагентов и температурные параметры химических реакций и справедливы при любых других кинетических законах. Найденные с помощью данного метода законы сохранения позволяют исследовать особенности протекания и решать обратную задачу установления механизмов химических реакций в неидеальных условиях.

Автор выражает благодарность В.Х. Федотову за полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979.
2. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983.
3. Кубасов А.А. Химическая кинетика и катализ. М.: Изд-во МГУ, 2004.
4. Marcelin R. // Ann. Phys. 1915. V. 9. № 3. P. 120.
5. Де Донде Т., Ван Руссельберг П. Термодинамическая теория сродства (книга принципов). М.: Металлургия, 1984.
6. Van Rysselberghe P. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 3. P. 640.

7. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
8. Feinberg M. // Arch. Ration. Mech. Anal. 1972. V. 46. № 1. P. 1.
9. Horn F., Jackson R. // Ibid. V. 47. № 2. P. 81.
10. Вуков В.И., Горбан А.Н., Димитров В.И. // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 12. № 1. P. 19.
11. Вуков В.И., Горбан А.Н., Яблонский Г.С. // Ibid. 1982. V. 20. № 3–4, P. 261.
12. Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 5. С. 1239.
13. Горбань А.Н. Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ). Новосибирск: Наука, 1984.
14. Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука, 1986.
15. Быков В.И., Иванова А.Н. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. Вып. № 1. С. 73.
16. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: URSS, 2006.
17. Gorban A.N., Kolokol'tsov V.N. // Math. Model. Nat. Phenom. 2015. V. 10. № 5. P. 16.
18. Снаговский Ю.С. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 1. С. 189.
19. Зыскин А.Г., Снаговский Ю.С., Слинко М.Г. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 4. С. 1031.
20. Zyskin A.G., Snagovskii Yu.S., Slinko M.G. // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. V. 17. № 34. P. 257.
21. Товбин Ю.К., Черкасов А.В. // Теорет. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. № 4. С. 507.
22. Варфоломеев С.Д., Семенова Н.А., Быков В.И., Цыбенкова С.Б. // ДАН. 2019. Т. 484. № 4. С. 441; <https://doi.org/10.31857/S0869-56524844441-446>
23. Yablonsky G.S. // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 5. P. 608.
24. Branco P.D., Yablonsky G.S., Marin G.B., Constaes D. // Chem. Eng. Sci. 2017. V. 158. P. 370; <https://doi.org/10.1016/J.CES.2016.10.032>
25. Peng B., Yablonsky G.S., Constaes D., Marin G.B., M. Muehler. // Ibid. 2018. V. 191. P. 262.
26. Yablonsky G.S., Branco P.D., Marin G.B., Constaes D. // Ibid. 2019. V. 196. P. 384.
27. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 23; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19040046>
28. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 8. С. 76; <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196208.5891>
29. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 756; <https://doi.org/10.1134/S0453881119060042>
30. Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Косьянов П.М. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 48; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20030048>
31. Кольцов Н.И. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 23; <https://doi.org/10.31857/S0207401X2009006X>
32. Гиббс Дж. Термодинамические работы. М.: Гостехиздат, 1950.