

УДК 541.124/128

## ТОЧНЫЕ АВТОНОМНЫЕ ИНВАРИАНТЫ НЕЛИНЕЙНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

© 2020 г. Н. И. Кольцов\*

ФГБОУ ВО Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, химико-фармацевтический факультет,  
Московский просп., 15, Чебоксары, 428015 Россия

\*e-mail: koltsovni@mail.ru

Поступила в редакцию 27.11.2019 г.

После доработки 28.12.2019 г.

Принята к публикации 30.12.2019 г.

Определены точные автономные (не зависящие от времени) кинетические инварианты нелинейных химических реакций, протекающих в открытых системах с участием одного независимого и любого числа зависимых реагентов. Такие инварианты представляют собой остающиеся постоянными в течение всей реакции соотношения, связывающие нестационарные значения концентраций реагентов, измеренных в нескольких экспериментах с разными начальными условиями (в мультиэкспериментах). Приведены примеры расчета инвариантов нелинейных реакций с двумя, тремя и четырьмя реагентами. Полученные результаты могут быть полезны при решении обратных задач нестационарной химической кинетики и моделировании процессов в изотермических реакторах идеального смешения.

**Ключевые слова:** нелинейные химические реакции, реактор идеального смешения, открытые системы, законы сохранения, инварианты

**DOI:** 10.31857/S045388112003017X

Поиск точных автономных (не зависящих от времени) инвариантов химических реакций является одной из интересных задач нестационарной химической кинетики. Инварианты представляют собой комбинации неравновесных концентраций реагентов, остающиеся постоянными в ходе реакции, т.е. выражают законы сохранения (ЗС) реагентов. Структура инвариантов может быть различной (линейные, нелинейные, стехиометрические, кинетические, моноэкспериментные и мультиэкспериментные). Законы сохранения на основе данных одного неравновесного эксперимента (моноинварианты) известны давно, и их исследовали М.Д. Корзухин (1972 г.), А.И. Вольперт и С.И. Худяев (1975 г.), М.Ж. Prelle и М.Ф. Singer (1981 г.), Г.С. Яблонский, В.И. Быков и А.Н. Горбань (1983 г.) и др. [1–6]. Законы сохранения на основе данных нескольких неравновесных экспериментов (мультиинварианты) обнаружены недавно (2010 г.), их активно исследуют G.S. Yablonsky, D. Constales и G.V. Marin с соавт. [7–18]. В настоящее время методом дуал-экспериментов (МДЭ)

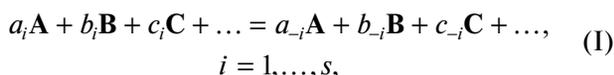
найлены точные МДЭ-инварианты линейных (многостадийных) и нелинейных (одно- и двухстадийных) реакций в закрытых системах. МДЭ основан на двух неравновесных экспериментах с взаимно-обратными граничными (“термодинамическими”) начальными условиями (н. у.). В работах [19–27] разработан более общий метод мультиэкспериментов (ММЭ), который допускает использование любого числа неравновесных экспериментов с любыми (не обязательно граничными) н. у. С его помощью найдены альтернативные ММЭ-инварианты линейных (многостадийных) реакций и нелинейных (одно-, двух- и трехстадийных) реакций с двумя реагентами (одним независимым) в закрытых системах. Отметим, что на практике расчет значений этих двух альтернативных типов инвариантов одинаково предполагает задание механизма реакции, но они отличаются по числу, структуре и области применения. Каждый механизм реакции характеризуется только одним МДЭ-инвариантом, который полностью определяется наблюдаемыми в дуал-эксперименте концентрациями всех реагентов, причем МДЭ-инварианты применимы только в закрытых системах. Число альтернативных ММЭ-инвариантов для каждого набора н. у. равно числу реагентов в механизме реакции, и эти инварианты выражаются через концентрации только одно-

**Сокращения:** ЗС – законы сохранения, МДЭ – метод дуал-экспериментов, ММЭ – метод мультиэкспериментов, н. у. – начальные условия, ОДУ – обыкновенные дифференциальные уравнения, ЛЗС – линейные законы сохранения.

го (любого) реагента и (дополнительно) через константы скоростей всех стадий. Областью применения ММЭ-инвариантов являются как закрытые, так и открытые системы. Так, в работе [27] установлены ММЭ-инварианты линейных реакций в закрытых и открытых системах. Однако точные ММЭ-инварианты для многостадийных нелинейных реакций до сих пор не найдены. В связи с этим в данной статье была исследована возможность установления точных ММЭ-инвариантов многостадийных нелинейных реакций, протекающих с участием одного независимого и любого числа зависимых реагентов в открытых системах.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пусть химическая реакция протекает нелинейно через стадии вида



где  $a_{\pm i}$ ,  $b_{\pm i}$ ,  $c_{\pm i}$ , ... — стехиометрические коэффициенты реагентов  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{C}$ , ... в стадии  $i$ , причем только один из этих реагентов (любой) независим. Динамика такой реакции в открытом изотермическом реакторе идеального смешения в рамках закона действующих масс описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ)

$$A' = \sum (a_{-i} - a_i)(r_i - r_{-i}) + q(A_0 - A), \quad (1)$$

$$B' = \sum (b_{-i} - b_i)(r_i - r_{-i}) + q(B_0 - B), \quad (2)$$

$$C' = \sum (c_{-i} - c_i)(r_i - r_{-i}) + q(C_0 - C), \dots, \quad (3)$$

где  $r_i = k_i A^{a_i} B^{b_i} C^{c_i} \dots$  и  $r_{-i} = k_{-i} A^{a_{-i}} B^{b_{-i}} C^{c_{-i}} \dots$  — скорости прямых и обратных стадий (1/с),  $A(t)$ ,  $B(t)$ ,  $C(t)$ , ... — текущие концентрации реагентов  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{C}$ , ... (мол. доля),  $t$  — время (с),  $k_i$  и  $k_{-i}$  — константы скоростей стадий (1/с),  $q$  — скорость потока через реактор (1/с),  $A(0) = A_0$ ,  $B(0) = B_0$ ,  $C(0) = C_0$ , ... — концентрации реагентов на входе в реактор (н. у.). Стационарные состояния (с. с.)  $A_\infty$ ,  $B_\infty$ ,  $C_\infty$ , ... определяются из условий

$$A' = B' = C' = \dots = 0. \quad (4)$$

Если в реакции (1) существуют линейные законы сохранения (ЛЗС) вида

$$\alpha_j A + \beta_j B + \gamma_j C + \dots = \alpha_j A_\infty + \beta_j B_\infty + \gamma_j C_\infty + \dots = (5)$$

$$= \alpha_j A_0 + \beta_j B_0 + \gamma_j C_0 + \dots = \text{Const},$$

где  $\alpha_j$ ,  $\beta_j$ ,  $\gamma_j$ , ... — коэффициенты, зависящие от стехиометрии и констант скоростей стадий, то размерность системы (1)–(3) можно понизить на число таких ЛЗС. Как показано в [6], общее число ЛЗС вида (5) равно

$$N = N_s + N_k = n - R_k, \quad (6)$$

где  $N_s = n - R_s$  — число стехиометрических ЛЗС,  $N_k = n - R_k$  — число кинетических ЛЗС,  $n$  — общее число реагентов (включая зависимые),  $R_s$  — ранг матрицы стехиометрических коэффициентов,  $R_k$  — ранг по комплексам (разным элементарным стадиям). Из (5) и (6) следует, что, если

$$N = n - 1, \quad (7)$$

то система (1)–(3) может быть сведена к одному эквивалентному ОДУ

$$A' = f(\mathbf{a}, A(t)), \quad (8)$$

где  $f$  — полином степени  $\max(a_{\pm i} + b_{\pm i} + c_{\pm i} + \dots)$ ,  $\mathbf{a} = \mathbf{a}(k_i, k_{-i}, q, A_0, B_0, C_0, \dots)$  — вектор параметров. Для бимолекулярных реакций это уравнение запишется

$$A' = cA^2 + aA + b. \quad (9)$$

Общее решение уравнения (10) имеет вид

$$A(t) = (-a + Dt \operatorname{tg}(Dt/2 + \operatorname{arctg}((a + 2A_0c)/D)))/(2c), \quad (10)$$

где  $a(k_i, k_{-i}, q)$ ,  $b(k_i, k_{-i}, q, A_0)$ ,  $c(k_i, k_{-i}) \neq 0$  — параметры,  $D = (4bc - a^2)^{1/2}$ . Единственное устойчивое с. с.  $A_\infty = -(a + (-D)^{1/2})/(2c)$  физично при

$$0 \leq A_\infty \leq 1, \quad c + a + b < 0, \quad (11)$$

$$a^2 > 4bc, \quad a < 0, \quad b > 0.$$

Применим ММЭ и запишем решение (10), (11) для любых двух н. у.  $A_{01} \neq A_{02}$ , отличных от с. с.

$$A_1(t) = [-a + D_1 \operatorname{tg}(D_1 t/2 + z_{01})]/(2c), \quad (12)$$

$$A_2(t) = [-a + D_2 \operatorname{tg}(D_2 t/2 + z_{02})]/(2c), \quad (13)$$

где  $z_{01} \equiv \operatorname{arctg}((a + 2cA_{01})/D_1)$ ,  $z_{02} \equiv \operatorname{arctg}((a + 2cA_{02})/D_1)$ ,  $D_1 \equiv (4b_1c - a^2)^{1/2}$ ,  $D_2 \equiv (4b_2c - a^2)^{1/2}$ ,  $b_1 = b(k_i, k_{-i}, q, A_{01})$ ,  $b_2 = b(k_i, k_{-i}, q, A_{02})$ . Исключим из (12), (13) время и получим ММЭ-инвариант по реагенту  $\mathbf{A}$  (в тригонометрической форме):

$$K_A(t) \equiv (D_2 z_1 - D_1 z_2)/(D_2 z_{01} - D_1 z_{02}) = 1, \quad (14)$$

где  $z_1 \equiv \operatorname{arctg}((a + 2cA_1)/D_1)$ ,  $z_2 \equiv \operatorname{arctg}((a + 2cA_2)/D_1)$ . Этот инвариант не зависит от времени, является физическим и может наблюдаться экспериментально. Инварианты по остальным (зависимым) реагентам  $\mathbf{B}$ ,  $\mathbf{C}$ , ... совпадают по форме с (14) и находятся с помощью ЛЗС (5) соответствующими заменами  $A$  на  $B$ ,  $A$  на  $C$  и т.д. Отметим, что инварианты вида (14) являются функциями комплексного аргумента, но принимают действительные значения и могут быть записаны в различных формах (логарифмической, степенной, экспоненциальной и др.). Инвариант (14) в логарифмической

форме с учетом равенства [28]  $\operatorname{arctg}(z) = -i \ln \left\{ \frac{(1 + is_1)/(1 - is_1)}{2} \right\}$  запишется в виде

$$\ln K_A(t) \equiv \ln \left\{ \frac{[(1 + is_1)/(1 - is_1)]^g}{[(1 + is_2)/(1 - is_2)]^f} \right\} = (15)$$

$$= 0,$$

где  $s_1 \equiv (a + 2cA_1)/D_1$ ,  $s_2 \equiv (a + 2cA_2)/D_2$ ,  $f \equiv -iD_1/2$ ,  $g \equiv -iD_2/2$ . В закрытых системах в соотношениях (14) или (15) следует полагать  $q = 0$ ,  $b_1 = b_2$  и  $D_1 = D_2$ .

Для тримолекулярных реакций уравнение (8) запишется как

$$A' = dA^3 + cA^2 + aA + b, \quad (16)$$

где  $a(k_i, k_{-i}, q)$ ,  $b(k_i, k_{-i}, q, A_0)$ ,  $c(k_i, k_{-i})$ ,  $d(k_i, k_{-i}) \neq 0$  — параметры. Отсюда следует, что хотя бы одно физическое с. с.  $0 \leq A_\infty \leq 1$  существует при условии

$$A'(0)A'(1) = b(d + c + a + b) \leq 0. \quad (17)$$

Общее решение уравнений (16), (17) можно записать в виде [29]:

$$L(A) = L_0 + t, \quad (18)$$

где  $L(A) \equiv \ln(A - A_{1\infty})/s_1 + \ln(A - A_{2\infty})/s_2 + \ln(A - A_{3\infty})/s_3$ ,  $L_0 \equiv \ln(A_0 - A_{1\infty})/s_1 + \ln(A_0 - A_{2\infty})/s_2 + \ln(A_0 - A_{3\infty})/s_3$ . Здесь  $s_1 \equiv 3dA_{1\infty}^2 + 2cA_{1\infty} + a$ ,  $s_2 \equiv 3dA_{2\infty}^2 + 2cA_{2\infty} + a$ ,  $s_3 \equiv 3dA_{3\infty}^2 + 2cA_{3\infty} + a$ ;  $A_{1\infty}$ ,  $A_{2\infty}$  и  $A_{3\infty}$  — три с. с., включая нефизические (комплексные).

Применим ММЭ и запишем решение (18) для любых двух н. у. (отличных от с. с.), исключим  $t$  и получим инвариант по реагенту А:

$$K_A(t) \equiv (L_1 - L_2)/(L_{01} - L_{02}) = 1, \quad (19)$$

где  $L_1 \equiv \ln(A_1 - A_{1\infty})/s_{11} + \ln(A_1 - A_{2\infty})/s_{21} + \ln(A_1 - A_{3\infty})/s_{31}$ ,  $L_2 \equiv \ln(A_2 - A_{1\infty})/s_{12} + \ln(A_2 - A_{2\infty})/s_{22} + \ln(A_2 - A_{3\infty})/s_{32}$ ,  $L_{01} \equiv \ln(A_{01} - A_{1\infty})/s_{11} + \ln(A_{01} - A_{2\infty})/s_{21} + \ln(A_{01} - A_{3\infty})/s_{31}$ ,  $L_{02} \equiv \ln(A_{02} - A_{1\infty})/s_{12} + \ln(A_{02} - A_{2\infty})/s_{22} + \ln(A_{02} - A_{3\infty})/s_{32}$ . Здесь  $s_{11} = 3dA_{1\infty}^2 + 2cA_{1\infty} + a$ ,  $s_{21} = 3dA_{2\infty}^2 + 2cA_{2\infty} + a$ ,  $s_{31} = 3dA_{3\infty}^2 + 2cA_{3\infty} + a$  — значения  $s_1$ ,  $s_2$  и  $s_3$  в первом эксперименте,  $s_{12}$ ,  $s_{22}$  и  $s_{32}$  — значения  $s_1$ ,  $s_2$  и  $s_3$  во втором эксперименте,  $A_{1\infty 1}$ ,  $A_{2\infty 1}$  и  $A_{3\infty 1}$  — три с. с. в первом эксперименте,  $A_{1\infty 2}$ ,  $A_{2\infty 2}$  и  $A_{3\infty 2}$  — три с. с. во втором эксперименте. Инвариант (19) не зависит от времени, является физическим и может наблюдаться экспериментально. Инварианты по остальным (зависимым) реагентам В, С, ... совпадают по форме с (19) и находятся с помощью ЛЗС (5) соответствующими заменами А на В, А на С и т.д. В закрытых системах в соотношениях (19) следует полагать  $q = 0$ ,  $b_1 = b_2$ .

Применим полученные соотношения к конкретным нелинейным химическим реакциям, удовлетворяющим условию (8), т.е. протекающим с

участием любого числа зависимых и одного независимого реагентов в открытых системах.

**Пример 1.** Бимолекулярная реакция



в открытой системе описывается следующими уравнениями вида (1.1)–(1.3):

$$A' = -2k_1A^2 + 2k_{-1}B^2 + q(A_0 - A), \quad (2.1)$$

$$B' = 2k_1A^2 - 2k_{-1}B^2 + q(B_0 - B). \quad (2.2)$$

В этой реакции участвуют два реагента А и В ( $n = 2$ ) и два комплекса 2А и 2В. Из (6) находим  $R_s = 1$ ,  $R_k = 1$ ,  $N = 1$ ,  $N_s = 1$  и  $N_k = 0$ , т.е. выполняется условие (7), и есть только один ЛЗС  $A + B = 1$ , который позволяет понизить порядок системы (2.1)–(2.2) на единицу и заменить ее одним ОДУ вида (9):

$$A' = -2k_1A^2 + 2k_{-1}(1 - A)^2 + q(A_0 - A) \equiv cA^2 + aA + b, \quad (2.3)$$

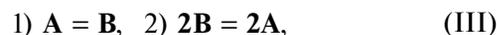
где  $c = 2(k_{-1} - k_1) \neq 0$  при  $k_1 \neq k_{-1}$ ,  $a = -(4k_{-1} + q)$ ,  $b = 2k_{-1} + qA_0$ . Условия физичности (11) выполняются, например, при  $k_1 = 4$ ,  $k_{-1} = 1$ ,  $q = 1$ . Тогда с учетом ЗС для первого граничного н. у.  $A_{01} = 1$ ,  $B_{01} = 0$  получим  $c = -6$ ,  $a = -5$ ,  $b_1 = 3$ ,  $D_1 = -97^{1/2}$ , а для второго граничного н. у.  $A_{02} = 0$ ,  $B_{02} = 1$  получим  $b_2 = 2$ ,  $D_2 = -73^{1/2}$ . Подставим эти значения в (14) и найдем А-инвариант

$$K_A(t) \equiv [D_2 \operatorname{arctg}((5 + 12A)/D_1) - D_1 \operatorname{arctg}((5 + 12A_2)/D_2)]/K_{A0} = 1, \quad (2.4)$$

где  $K_{A0} \equiv D_2 \operatorname{arctg}(17/D_1) - D_1 \operatorname{arctg}(17/D_2)$ . Для двух произвольных н. у. с учетом ЗС, например,  $A_{01} = 1$ ,  $B_{01} = 0$  получим  $c = -6$ ,  $a = -5$ ,  $b_1 = 3$ ,  $D_1 = -97^{1/2}$ ,  $A_{02} = 1/2$ ,  $B_{02} = 1/2$ ,  $b_2 = 2.5$ ,  $D_2 = -85^{1/2}$  и найдем новый А-инвариант, который отличается от (2.4) только значением  $D_2$  (рис. 1).

Как видно на рис. 1, инвариант  $K_A(t)$  не зависит от времени и наблюдается экспериментально в виде горизонтальной линии. Инварианты по реагенту В находятся из (2.4) с учетом ЗС и замены  $A_1 = 1 - B_1$  и  $A_2 = 1 - B_2$ .

**Пример 2.** Двухстадийная реакция, протекающая по схеме

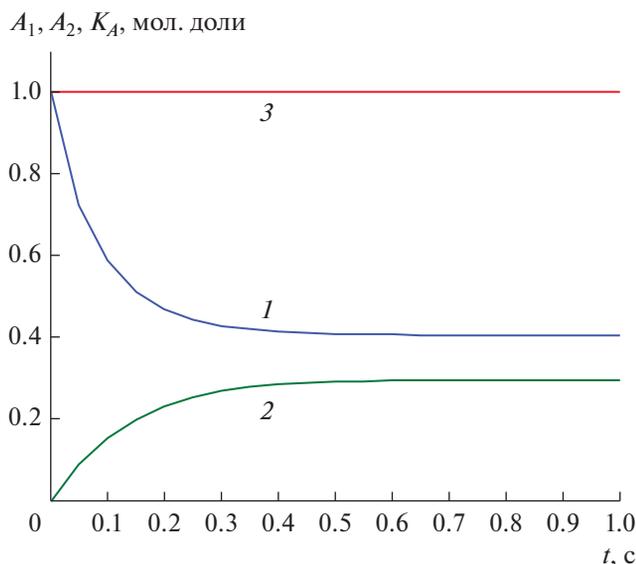


в открытой системе описывается уравнениями вида (1)–(3):

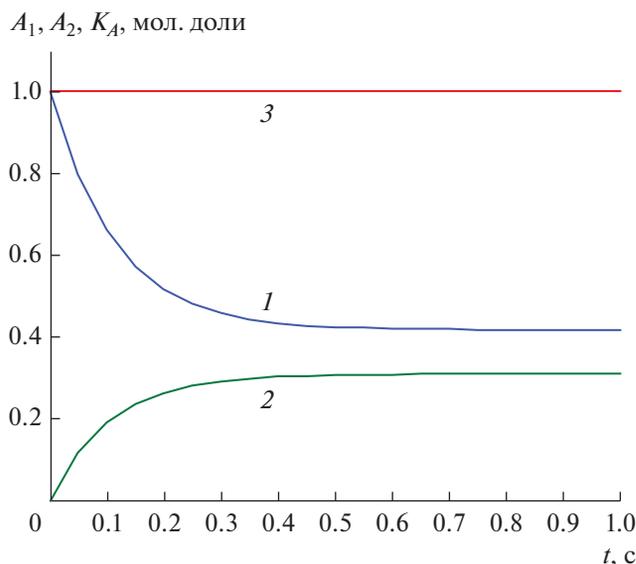
$$A' = -k_1A + k_{-1}B + 2k_2B^2 - 2k_{-2}A^2 + q(A_0 - A), \quad (3.1)$$

$$B' = k_1A - k_{-1}B - 2k_2B^2 + 2k_{-2}A^2 + q(B_0 - B). \quad (3.2)$$

В этой реакции участвуют два реагента ( $n = 2$ ) и четыре комплекса А, В, 2А и 2В. Из (6) находим  $R_s = 1$ ,  $R_k = 1$ ,  $N = 1$ ,  $N_s = 1$  и  $N_k = 0$ , т.е. выполняется условие (7), и есть один ЛЗС  $A + B = 1$ , который поз-



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости  $A_1(t)$ ,  $A_2(t)$  и А-инвариант (2.4) для реакции (II) при  $k_1 = 4$ ,  $k_{-1} = 1$ ,  $q = 1$  и н. у.  $A_{01} = 1$ ,  $A_{02} = 1/2$ : 1 –  $A_1(t)$ , 2 –  $A_2(t)$ , 3 –  $K_A(t)$ .



**Рис. 2.** Концентрационные зависимости  $A_1(t)$ ,  $A_2(t)$  и А-инвариант (3.4) для реакции (III) при  $k_1 = 4$ ,  $k_{-1} = 1$ ,  $k_2 = 1$ ,  $k_{-2} = 0.5$ ,  $q = 1$  и н. у.  $A_{01} = 1$ ,  $A_{02} = 1/2$ ,  $B_{01} = 0$ ,  $B_{02} = 1/2$ : 1 –  $A_1(t)$ , 2 –  $A_2(t)$ , 3 –  $K_A(t)$ .

воляет понизить порядок системы (3.1)–(3.2) на единицу и заменить ее одним ОДУ вида (9):

$$A' = -k_1A + k_{-1}(1 - A) + 2k_2(1 - A)^2 - 2k_{-2}A^2 + q(A_0 - A), \quad (3.3)$$

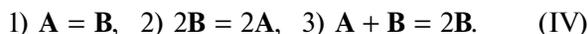
где  $c = 2(k_2 - k_{-2}) \neq 0$  при  $k_2 \neq k_{-2}$ ,  $a = -(k_1 + k_{-1} + 4k_2 + q) < 0$ ,  $b = k_{-1} + 2k_2 + qA_0 > 0$ . Условия физичности (11) реализуются, например, при  $k_1 = 4$ ,  $k_{-1} = 1$ ,  $k_2 = 1$ ,  $k_{-2} = 0.5$ ,  $q = 1$ . Тогда  $a = -10$ ,  $b_1 = 3 + A_{01}$ ,  $c = 1$  и при н. у.  $A_{01} = 1$  получим  $b_1 = 4$ ,  $D_1 = -84^{1/2}$ , а при  $A_{02} = 1/2$  получим  $b_2 = 3.5$ ,  $D_2 = -86^{1/2}$ . А-инвариант (14) для реакции (III) примет вид

$$K_A(t) \equiv [D_2 \arctg((2A_1 - 10)/D_1) - D_1 \arctg((2A_2 - 10)/D_2)]/K_{A0} = 1, \quad (3.4)$$

где  $K_{A0} \equiv D_2 \arctg(-8/D_1) - D_1 \arctg(-9/D_2)$ . Инвариант (3.4) показан на рис. 2.

Как видно на рис. 2,  $K_A(t)$  является точным инвариантом. Второй инвариант по реагенту В находится из (3.4) заменами  $A_1 = 1 - B_1$  и  $A_2 = 1 - B_2$ .

**Пример 3.** Рассмотрим трехстадийную автокаталитическую реакцию



Динамика этой реакции в открытой системе описывается уравнениями:

$$A' = -k_1A + k_{-1}B + 2k_2B^2 - 2k_{-2}A^2 - k_3AB + k_{-3}B^2 + q(A_0 - A), \quad (4.1)$$

$$B' = k_1A - k_{-1}B - 2k_2B^2 + 2k_{-2}A^2 + k_3AB - k_{-3}B^2 + q(B_0 - B). \quad (4.2)$$

В этой реакции участвуют два реагента ( $n = 2$ ) и пять комплексов **A**, **B**, **2A**, **2B** и **(A + B)**. Из (6) находим  $R_s = 1$ ,  $R_k = 1$ ,  $N = 1$ ,  $N_s = 1$  и  $N_k = 0$ , т.е. выполняется условие (7), и есть один ЛЗС  $A + B = 1$ , который позволяет понизить порядок системы (4.1)–(4.2) и заменить ее одним ОДУ вида (9):

$$A' = -k_1A + k_{-1}(1 - A) + 2k_2(1 - A)^2 - 2k_{-2}A^2 - k_3A(1 - A) + k_{-3}(1 - A)^2 + q(A_0 - A), \quad (4.3)$$

где  $c = 2(k_2 - k_{-2}) + k_3 + k_{-3}$ ,  $a = -(k_1 + k_{-1} + 4k_2 + k_3 + 2k_{-3} + q) < 0$ ,  $b = k_{-1} + 2k_2 + k_{-3} + qA_0 > 0$ . Условия физичности (11) реализуются, например, при  $k_1 = 4$ ,  $k_{-1} = 1$ ,  $k_2 = 1$ ,  $k_{-2} = 0.5$ ,  $k_3 = 1$ ,  $k_{-3} = 1$ ,  $q = 1$ . Тогда  $a = -13$ ,  $c = 3$  и при н. у.  $A_{01} = 0.3$  получим  $b_1 = 4.3$ ,  $A_{\infty 1} \approx 0.36$ ,  $D_1 = -117.4^{1/2}$ , а при  $A_{02} = 0$  получим  $b_2 = 4$ ,  $A_{\infty 2} \approx 0.33$ ,  $D_2 = -121^{1/2}$ . Инвариант (14) по реагенту А для реакции (IV) примет вид

$$K_A(t) \equiv [D_2 \arctg((6A_1 - 13)/D_1) - D_1 \arctg((6A_2 - 13)/D_2)]/K_{A0} = 1, \quad (4.4)$$

где  $K_{A0} \equiv D_2 \arctg(-11.2/D_1) - D_1 \arctg(-13/D_2)$  (рис. 3).

Как видно на рис. 3  $K_A(t)$  не зависит от времени и является точным инвариантом. Инварианты по реагентам В и С находятся из (4.4) заменами  $A_1 = B_1$ ,  $A_1 = 1 - C_1$  и  $A_2 = B_2$ ,  $A_2 = 1 - C_2$  соответственно.

**Пример 4.** Одностадийная реакция с тремя реагентами



в открытой системе описывается уравнениями вида (5.1)–(5.3):

$$A' = -k_1AB + k_{-1}C + q(A_0 - A), \quad (5.1)$$

$$B' = -k_1AB + k_{-1}C + q(B_0 - B), \quad (5.2)$$

$$C' = k_1AB - k_{-1}C + q(A_0 - A). \quad (5.3)$$

В этой реакции участвуют три реагента ( $n = 3$ ) и два комплекса ( $\mathbf{A} + \mathbf{B}$ ) и  $\mathbf{C}$ . Из (6) находим  $R_s = 1$ ,  $R_k = 1$ ,  $N = 2$ ,  $N_s = 2$  и  $N_k = 0$ , т.е. выполняется условие (7), и есть два ЛЗС  $A + C = 1$  и  $B + C = 1$ , которые позволяют понизить порядок системы (5.1)–(5.3) на два и заменить ее одним ОДУ

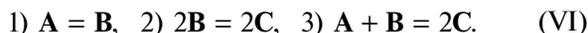
$$A' = -k_1A^2 + k_{-1}(1 - A) + q(A_0 - A), \quad (5.4)$$

где  $c = -k_1$ ,  $a = -(k_{-1} + q) < 0$ ,  $b = k_{-1} + qA_0 > 0$ . Условия физичности (11) реализуются, например, при  $k_1 = 4$ ,  $k_{-1} = 1$ ,  $q = 1$ . Тогда  $a = -2$ ,  $c = -4$  и при н. у.  $A_{01} = 1$  получим  $b_1 = 2$ ,  $D_1 = -36^{1/2}$ , а при  $A_{02} = 0$  получим  $b_2 = 1$ ,  $D_2 = -20^{1/2}$ . Инвариант (14) по реагенту  $\mathbf{A}$  для реакции (V) примет вид

$$K_A(t) \equiv [D_2 \arctg((-2 - 8A_1)/D_1) - D_1 \arctg((-2 - 8A_1)/D_2)]/K_{A_0} = 1, \quad (5.5)$$

где  $K_{A_0} \equiv D_2 \arctg(-10/D_1) - D_1 \arctg(-2/D_2)$ .

**Пример 5.** Трехстадийная реакция с тремя реагентами



Динамика этой реакции в открытой системе описывается уравнениями:

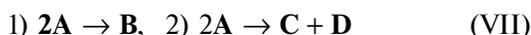
$$A' = -k_1A + k_{-1}B - k_3AB + k_{-3}C^2 + q(A_0 - A), \quad (6.1)$$

$$B' = k_1A - k_{-1}B - 2k_2B^2 + 2k_{-2}C^2 - k_3AB + k_{-3}C^2 + q(B_0 - B), \quad (6.2)$$

$$C' = 2k_2B^2 - 2k_{-2}C^2 + 2k_3AB - 2k_{-3}C^2 + q(C_0 - C). \quad (6.3)$$

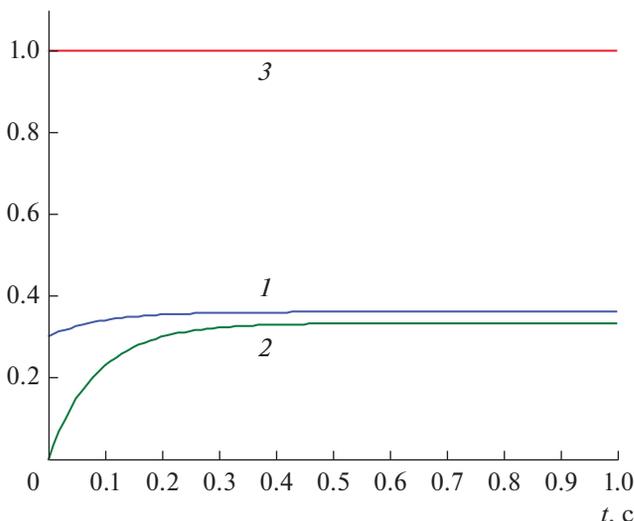
В этой реакции участвуют три реагента ( $n = 3$ ) и пять комплексов  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$ ,  $2\mathbf{B}$ ,  $2\mathbf{C}$  и  $(\mathbf{A} + \mathbf{B})$ . Из (6) находим  $R_s = 2$ ,  $R_k = 2$ ,  $N = 1$ ,  $N_s = 1$  и  $N_k = 0$ , т.е. существует только один ЛЗС  $A + B + C = 1$ , и условия (7) не выполняются. Значит, схема может описывать химическую реакцию, но инвариантов вида (14) нет.

**Пример 6.** Двухстадийная бимолекулярная реакция



в открытой системе описывается уравнениями:

$A_1, A_2, K_A$ , мол. доли



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости  $A_1(t)$ ,  $A_2(t)$  и  $A$ -инвариант (4.4) для реакции (IV) при  $k_1 = 4$ ,  $k_{-1} = 1$ ,  $k_2 = 1$ ,  $k_{-2} = 0.5$ ,  $k_3 = 1$ ,  $k_{-3} = 1$ ,  $q = 1$  и н. у.  $A_{01} = 0.3$ ,  $A_{02} = 0$ : 1 –  $A_1(t)$ , 2 –  $A_2(t)$ , 3 –  $K_A(t)$ .

$$A' = -2(k_1 + k_2)A^2 + q(A_0 - A), \quad (7.1)$$

$$B' = k_1A^2 + q(B_0 - B),$$

$$C' = k_2A^2 + q(C_0 - C), \quad D' = k_2A^2 + q(D_0 - D). \quad (7.2)$$

В этой реакции участвуют четыре реагента ( $n = 4$ ) и только один комплекс  $\mathbf{A}$ . Из (6) находим  $R_s = 2$ ,  $R_k = 1$ ,  $N = 3$ ,  $N_s = 2$  и  $N_k = 1$ , т.е. условия (7) выполняются, и есть три независимых ЛЗС  $A + 2B + 2C = 1$ ,  $A + 2B + 2D = 1$  и  $k_1A + 2(k_1 + k_2)B = 1$ . Значит, эта система эквивалентна одному любому из уравнений (7.1), (7.2). Например, первое из них имеет вид (9) при  $c = -2(k_1 + k_2)$ ,  $a = -q$ ,  $b = qA_0$ . Для этих значений условия физичности (11) выполняются всегда. Пусть при  $k_1 = 1$ ,  $k_2 = 1$ ,  $q = 1$ , тогда для первого н. у.  $A_{01} = 1$  получим  $c = -4$ ,  $a = -1$ ,  $b_1 = 1$ ,  $D_1 = -17^{1/2}$ , а для второго н. у.  $A_{02} = 1/2$  получим  $b_2 = 1/2$ ,  $D_2 = -9^{1/2}$ . Подставим эти значения в (14) и найдем  $A$ -инвариант

$$K_A(t) \equiv [D_2 \arctg((-1 - 8A_1)/D_1) - D_1 \arctg((-1 - 8A_1)/D_2)]/K_{A_0} = 1, \quad (7.3)$$

где  $K_{A_0} \equiv D_2 \arctg(-9/D_1) - D_1 \arctg(-5/D_2)$ .

**Пример 7.** Тримолекулярная реакция с двумя реагентами



в открытой системе описывается уравнениями:

$$A' = -k_1A + k_{-1}B - 2k_2A^2 + 2k_{-2}B^2 - 3k_3A^3 + 3k_{-3}B^3 + q(A_0 - A), \quad (8.1)$$

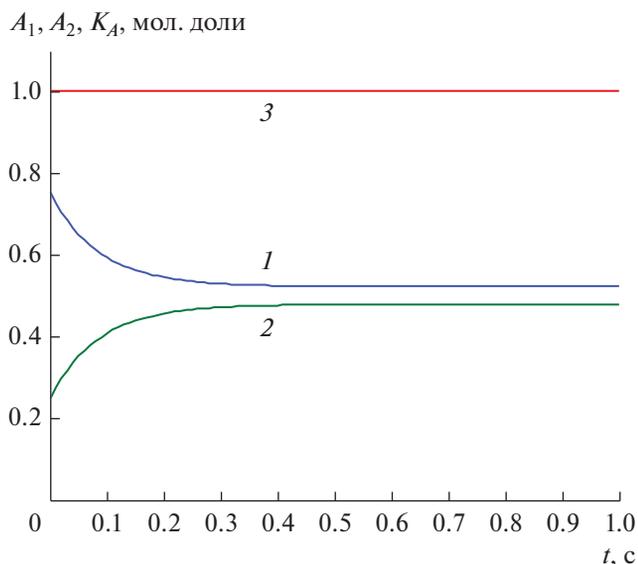


Рис. 4. Концентрационные зависимости  $A_1(t)$ ,  $A_2(t)$  и А-инвариант (8.4) для реакции (VIII) при  $k_1 = 1$ ,  $k_{-1} = 1$ ,  $k_2 = 1$ ,  $k_{-2} = 1$ ,  $k_3 = 1$ ,  $k_{-3} = 1$ ,  $q = 1$  и н. у.  $A_{01} = 3/4$ ,  $A_{02} = 1/4$ : 1 –  $A_1(t)$ , 2 –  $A_2(t)$ , 3 –  $K_A(t)$ .

$$B' = k_1 A - k_{-1} B + 2k_2 A^2 - 2k_{-2} B^2 + 3k_3 A^3 - 3k_{-3} B^3 + q(B_0 - B). \quad (8.2)$$

Из (6) находим  $R_s = 1$ ,  $R_k = 1$ ,  $N = 1$ ,  $N_s = 1$  и  $N_k = 0$ , т.е. условия (7) выполняются, и в данной реакции есть только один ЛЗС вида  $A + B = 1$  и один независимый реагент, а система (8.1)–(8.2) эквивалентна уравнению

$$A' = -k_1 A + k_{-1}(1 - A) - 2k_2 A^2 + 2k_{-2}(1 - A)^2 - 3k_3 A^3 + 3k_{-3}(1 - A)^3 + q(A_0 - A), \quad (8.3)$$

где  $d = -3(k_3 + k_{-3})$ ,  $c = 2k_{-2} + 9k_{-3} - 2k_2$ ,  $a = -(k_{-1} + 4k_{-2} + 9k_{-3} + k_1 + q)$ ,  $b = 2k_{-2} + k_{-1} + 3k_{-3} + qA_0$ .

Для этого уравнения, согласно (19), инвариант по реагенту А запишется как

$$K_A(t) \equiv (L_1 - L_2)/(L_{01} - L_{02}) = 1, \quad (8.4)$$

где  $L_1 \equiv \ln(A_1 - A_{1\infty 1})/s_{11} + \ln(A_1 - A_{2\infty 1})/s_{21} + \ln(A_1 - A_{3\infty 1})/s_{31}$ ,  $L_2 \equiv \ln(A_2 - A_{1\infty 2})/s_{12} + \ln(A_2 - A_{2\infty 2})/s_{22} + \ln(A_2 - A_{3\infty 2})/s_{32}$ ,  $L_{01} \equiv \ln(A_{01} - A_{1\infty 1})/s_{11} + \ln(A_{01} - A_{2\infty 1})/s_{21} + \ln(A_{01} - A_{3\infty 1})/s_{31}$ ,  $L_{02} \equiv \ln(A_{02} - A_{1\infty 2})/s_{12} + \ln(A_{02} - A_{2\infty 2})/s_{22} + \ln(A_{02} - A_{3\infty 2})/s_{32}$ . Здесь  $s_{11} = 3dA_{1\infty 1}^2 + 2cA_{1\infty 1} + a$ ,  $s_{21} = 3dA_{2\infty 1}^2 + 2cA_{2\infty 1} + a$ ,  $s_{31} = 3dA_{3\infty 1}^2 + 2cA_{3\infty 1} + a$ ,  $s_{12} = 3dA_{1\infty 2}^2 + 2cA_{1\infty 2} + a$ ,  $s_{22} = 3dA_{2\infty 2}^2 + 2cA_{2\infty 2} + a$ ,  $s_{32} = 3dA_{3\infty 2}^2 + 2cA_{3\infty 2} + a$ . Пусть  $k_1 = 1$ ,  $k_{-1} = 1$ ,  $k_2 = 1$ ,  $k_{-2} = 1$ ,  $k_3 = 1$ ,  $k_{-3} = 1$ ,  $q = 1$ , тогда  $d = -6$ ,  $c = 9$ ,  $a = -16$ ,  $b = 6 + A_0$ . Условие физичности (17) принимает вид  $b(-13 + b) < 0$  и выполняется для граничных н. у.  $A_{01} = 1$ ,  $A_{02} = 0$ ,  $B_{01} = 0$ ,  $B_{02} = 1$ . Тогда получим  $b_1 = 7$ ,  $A_{1\infty 1, 2\infty 1, 3\infty 1} \approx \{0.54, 0.48 \pm 1.38i\}$  и  $b_2 = 6$ ,  $A_{1\infty 2, 2\infty 2, 3\infty 2} \approx \{0.46, 0.52 \pm 1.38i\}$ . Для других н. у., например,  $A_{01} =$

$= 3/4$ ,  $A_{02} = 1/4$ ,  $B_{01} = 1/4$ ,  $B_{02} = 3/4$  получим  $b_1 = 6.75$ ,  $A_{1\infty 1, 2\infty 1, 3\infty 1} \approx \{0.52, 0.49 \pm 1.38i\}$  и  $b_2 = 6.25$ ,  $A_{1\infty 2, 2\infty 2, 3\infty 2} \approx \{0.48, 0.51 \pm 1.38i\}$ . Инвариант (8.4) показан на рис. 4.

Как видно на рис. 4, А-инвариант не зависит от времени и является точным. Инварианты по реагенту В находятся из (8.4) заменами  $A_1 = 1 - B_1$  и  $A_2 = 1 - B_2$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе получены аналитические выражения для определения точных автономных инвариантов многостадийных нелинейных химических реакций, протекающих в открытых изотермических системах с участием двух и более реагентов в рамках закона действующих масс. Найдены соотношения, связывающие неравновесные концентрации реагентов, измеренные в двух экспериментах с разными начальными условиями (не обязательно граничными), которые остаются строго постоянными в течение всей реакции (ММЭ-инварианты). Приведены условия применимости этих соотношений и примеры конкретных химических реакций с участием нескольких реагентов. Найденные для этих реакций инвариантные кривые сопоставлены с кривыми изменения концентраций в течение всего переходного процесса. Показано, что на графиках зависимости концентраций реагентов от времени точные инварианты таких реакций наблюдаются в виде строго горизонтальных линий. Полученные результаты расширяют представления о динамических характеристиках нелинейных химических реакций и могут быть использованы при решении обратных задач и моделировании химических процессов в реакторах идеального смешения. Подчеркнем, что ММЭ-инварианты представляют собой альтернативную, существенно отличающуюся от МДЭ-инвариантов [7–18] форму автономных временных инвариантов химических реакций. ММЭ-инварианты – это инварианты совсем другого рода, и они рассчитываются на основе механизма и кинетических параметров реакции в виде сложных функций от концентраций одного из реагентов, измеренных в нескольких экспериментах с любыми начальными условиями в закрытых и открытых системах.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность В.Х. Федотову за полезные обсуждения работы.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корзухин М.Д. // Журн. физ. хим. 1972. Т. 46. № 7. С. 1845.
2. Вольперт А.И., Худяев С.И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука, 1975. 394 с.
3. Prelle M.J., Singer M.F. // Proc. ACM Symp. of Symbolic and Algebraic Computation. Snowbird Utah, 1981. P. 30.
4. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. 254 с.
5. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 3069.
6. Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х. // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 12. С. 3219.
7. Yablonsky G.S., Constaes D., Marin G.B. // Chem. Eng. Sci. 2010. V. 65. P. 6065.
8. Yablonsky G.S., Gorban A.N., Constaes D., Galvita V.V., Marin G.B. // Europhys. Lett. 2011. V. 93. № 2. P. 20004.
9. Constaes D., Yablonsky G.S., Galvita V.V., Marin G.B. // Chem. Eng. Sci. 2011. V. 66. P. 4683.
10. Yablonsky G.S., Constaes D., Marin G.B. // Chem. Eng. Sci. 2011. V. 66. P. 111.
11. Constaes D., Yablonsky G.S., Marin G.B. // Chem. Eng. Sci. 2012. V. 73. P. 20.
12. Constaes D., Yablonsky G.S., Marin G.B. // Computers and Mathematics with Applications. 2013. V. 65. № 10. P. 1614.
13. Yablonsky G.S. // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 5. P. 608.
14. Branco-Pinto D., Yablonsky G., Marin G., Constaes D. // Entropy. 2015. V. 17. № 10. P. 6783.
15. Branco P.D., Yablonsky G.S., Marin G.B., Constaes D. // Chem. Eng. Sci. 2017. V. 158. P. 370.
16. Peng B., Yablonsky G.S., Constaes D., Marin G.B. // Chem. Eng. Sci. 2018. V. 191. P. 262.
17. Branco P.D., Yablonsky G.S., Marin G.B., Constaes D. // Chem. Eng. Sci. 2018. V. 184. P. 25.
18. Yablonsky G.S., Branco P.D., Marin G.B., Constaes D. // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 196. P. 384.
19. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. № 5. С. 72.
20. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Вестн. технол. ун-та. 2018. Т. 21. № 9. С. 113.
21. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Вестн. технол. ун-та. 2018. Т. 21. № 11. С. 195.
22. Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Косьянов П.М. // Вестн. технол. ун-та. 2018. Т. 21. № 12. С. 181.
23. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Вестн. технол. ун-та. 2019. Т. 22. № 1. С. 119.
24. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 23.
25. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 6. С. 47.
26. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 8. С. 76.
27. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 756.
28. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. М.: Наука, 1978.
29. Abell M.L., Braselton J.P. Differential Equations with Mathematica. London–N.Y.: Acad. Press, 2016.

## Exact Autonomous Invariants of Nonlinear Chemical Reactions

N. I. Koltsov\*

*FGBOU VO Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Faculty of Chemical Pharmaceuticals,  
Moscow Ave. 15, Cheboksary, 428015 Russia*

\*e-mail: koltsovni@mail.ru

The exact autonomous (time-independent) kinetic invariants of nonlinear chemical reactions occurring in open systems with the participation of one independent and any number of dependent reagents have been established. Such invariants are relations that remain constant throughout the reaction and relate the unsteady values of the concentrations of the reagents measured in several experiments with different initial conditions (in multiexperiments). Examples of calculating invariants of nonlinear reactions with two, three, and four reagents are given. The obtained results can be useful in solving inverse problems of unsteady chemical kinetics and modeling processes in isothermal reactors of ideal mixing.

*Keywords:* nonlinear chemical reactions, ideal mixing reactor, open systems, conservation laws, invariants