

СТАЦИОНАРНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

© 2021 г. Н. И. Кольцов^a, *

^a 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 15.03.2020 г.

После доработки 16.08.2020 г.

Принята к публикации 17.08.2020 г.

Для многостадийных реакций установлены стационарные структуры, соответствующие нестационарным экспериментам с разными начальными условиями. Такие структуры образуются из различных пар комбинаций нестационарных концентраций реагентов и остаются постоянными во времени в течение реакции. Они образуют пересекающиеся в одной стационарной точке линии различной кривизны на графиках их зависимостей от концентрации любого реагента в одном из экспериментов. Построенные таким образом стационарные структуры специфичны для различных механизмов реакций, дополняют известные релаксационные характеристики и могут быть использованы для установления механизмов химических реакций по данным нестационарных экспериментов.

Ключевые слова: химическая кинетика, нестационарные эксперименты, стационарные структуры

DOI: 10.31857/S0453881121010056

Одной из нестационарных характеристик кинетики химических реакций являются автономные (не зависящие от времени) структуры, сохраняющиеся в течение всего переходного процесса реакции [1–10]. Для их исследования был разработан дуал-метод, основанный на двух нестационарных экспериментах с взаимно-обратными граничными (“термодинамическими”) начальными условиями [1–5]. Этот подход развит в публикациях [6–10], где изложен метод мультиэкспериментов, позволяющий использовать результаты двух и более нестационарных экспериментов с любыми начальными условиями (не только термодинамическими) и определять по каждому реагенту автономные структуры для линейных [8] и некоторых нелинейных [9, 10] реакций.

Целью данной работы являлось установление новых характеристик кинетики многостадийных химических реакций (протекающих в безградиентном реакторе), измеренных в серии экспериментов с разными начальными условиями.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пусть химическая реакция протекает через стадии вида

Обозначения: ОДУ — обыкновенные дифференциальные уравнения, н. у. — начальные условия.

$$\sum_j a_{ij} A_j = \sum_j a_{-ij} A_j, \quad i = 1, \dots, s, \quad (1)$$

где a_{ij} , a_{-ij} — стехиометрические коэффициенты реагентов A_j ($j = 1, \dots, n$) в прямом и обратном направлениях стадии i соответственно. Динамика такой реакции в безградиентном реакторе описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений (ОДУ)

$$A_j' = \sum (a_{-ij} - a_{ij})(r_i - r_{-i}) + q_0 A_{0j} - q A_j, \quad j = 1, \dots, n, \quad (2)$$

где A_j — концентрации реагентов A_j (мол. доля), $r_i = k_i \prod A_j^{a_{ij}}$ и $r_{-i} = k_{-i} \prod A_j^{a_{-ij}}$ — скорости стадий в прямом и обратном направлениях по закону действующих масс соответственно (1/с), k_i и k_{-i} — константы скоростей стадий (1/с), q_0 и q — начальная и текущая скорости реакционного потока (1/с), A_{0j} — начальные условия (н. у.). Для линейных реакций решения системы (2) имеют вид [11]:

$$A_j(t) = \sum C_{jk} \exp(\lambda_k t) + C_j, \quad j = 1, \dots, n, \quad k = 1, \dots, n, \quad (3)$$

где $C_{jk} = C_{jk}(k_i, k_{-i}, q, q_0, A_{0j})$, $C_j = C_j(k_i, k_{-i})$ — константы, λ_k — собственные числа. В работе [8] даны достаточные условия существования автономных структур в линейных реакциях

$$C_{jk} = 0, \quad k \neq k_0 \text{ и } C_{jk_0} \neq 0, \quad 0 \leq A_{0j} \leq 1. \quad (4)$$

Для пары экспериментов $\{p-q\}$ с н. у. (4) эта структура описывается соотношением [9, 10]:

$$A_{jq}(t) = \sum_{j=1, \dots, n} C_{jk,q} [(A_{jp}(t) - C_{j,pq})/C_{jk,p}]^{\lambda_j/\lambda_{k_0}} + C_{j,pq}, \quad (5)$$

где p и q — номера первого и второго экспериментов пары, $C_{j,pq}$ — стационарные концентрации реагентов (координаты стационарной точки). Эти соотношения наблюдаются для каждого реагента и каждой пары н. у. на графике концентрация—время в виде одной горизонтальной линии и остаются постоянными (стационарными) в течение всего переходного процесса, хотя концентрации реагентов (3) изменяются во времени.

Для бимолекулярных реакций автономные структуры принимают вид [9, 10]:

$$D_q \arctg[(a + 2cA_{jp}(t))/D_p] - D_p \arctg[(a + 2cA_{jq}(t))/D_q] = D_q z_{0p} - D_p z_{0q}, \quad (6)$$

где a , c , D_p , D_q , z_{0p} , z_{0q} — константы. Для тримолекулярных реакций аналогичные структуры становятся сложнее и здесь не приводятся.

Алгоритм построения стационарной кинетической структуры

Выберем один (любой) из реагентов (3) A_{0j} и первую пару экспериментов $\{1-2\}$ с н. у., отвечающими (4). Рассчитаем для них уравнение кривой (5) или (6) и изобразим их на графике $A_2(A_1)$. Проведем по тому же реагенту вторую пару экспериментов $\{1-3\}$ с другими н. у. (4). Изобразим соответствующее уравнение кривой $A_3(A_1)$ на том же графике. Проведем третью пару экспериментов $\{1-4\}$ с другими н. у., также отвечающими (4). Рассчитаем зависимость $A_4(A_1)$ и нанесем ее на тот же график и т.д. Повторим эти действия N раз и получим на графике N пересекающихся в одной точке линий, образующих стационарную кинетическую структуру — “звездочку”. Эта звездочка представляет собой своеобразный двумерный код реакции, соответствующий заданному набору $N + 1$ экспериментов с различными начальными условиями.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пример 1. Пусть реакция протекает по последовательной схеме



Динамика этой реакции в закрытой системе описывается ОДУ вида (2):

$$\begin{aligned} A' &= -k_1 A + k_{-1}(1 - A - C), \\ C' &= k_2(1 - A - C) - k_{-2}C. \end{aligned} \quad (1.2)$$

Пусть $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$, тогда решение (3) системы (1.2) для реагента $\mathbf{A}$ запишется

$$A = (A_0 - C_0)\exp(-t)/2 + (A_0/2 + C_0/2 - 1/3)\exp(-3t) + 1/3. \quad (1.3)$$

Для любых пар экспериментов $\{p-q\}$ эти решения соответственно примут вид

$$A_p = (A_{0p} - C_{0p})\exp(-t)/2 + (A_{0p}/2 + C_{0p}/2 - 1/3)\exp(-3t) + 1/3. \quad (1.4)$$

$$A_q = (A_{0q} - C_{0q})\exp(-t)/2 + (A_{0q}/2 + C_{0q}/2 - 1/3)\exp(-3t) + 1/3. \quad (1.5)$$

Выберем н. у. для p -го эксперимента с учетом условия (4). Это можно сделать двумя способами, обнулив первое или второе слагаемое в (1.4). Обнулим, например, второе:

$$C_{0p} = 2/3 - A_{0p}. \quad (1.6)$$

Тогда из решений (1.4)–(1.6) следует $\exp(-t) = (1 - 3A_p)/(1 - 3A_{0p})$, $\exp(-3t) = (1 - 3A_p)^3/(1 - 3A_{0p})^3$. Подставим выражения для этих экспонент в (1.5) и получим семейство A -кривых (5):

$$\begin{aligned} A_q(t) &= (A_{0q} - C_{0q})(1 - 3A_p(t))/[2(1 - 3A_{0p})] + \\ &+ (A_{0q}/2 + C_{0q}/2 - 1/3) \times \\ &\times (1 - 3A_p(t))^3/(1 - 3A_{0p})^3 + 1/3. \end{aligned} \quad (1.7)$$

Это соотношение является аналитической записью стационарной кинетической A -структуры для последовательной реакции (1.1) и любой пары экспериментов, один из которых удовлетворяет н. у. (1.6), а н. у. для остальных экспериментов — любые. Соотношение (1.7) получено при равных значениях констант скоростей стадий и, в данном случае, является уравнением семейства кубических парабол. В общем случае (при любых значениях констант) оно описывается различными функциями, имеет громоздкий вид и поэтому здесь не приводится.

Проиллюстрируем соотношение (1.7) графически для серии пар экспериментов. Для этого зададим с учетом (1.6) н. у. для первого ($p = 1$) эксперимента, например, $A_{01} = 0$, $C_{01} = 2/3$, $B_{01} = 1/3$. Выберем произвольно н. у. для второго ($q = 2$) эксперимента, например, $A_{02} = 2/3$, $B_{02} = 0$, $C_{02} = 1/3$. Подставим эти н. у. в (1.7) и найдем A -кривую для пары экспериментов $\{1-2\}$:

$$A_2(t) = -2A_1(t) + 9A_1^2(t)/2 - 9A_1^3(t)/2 + 2/3. \quad (1.8)$$

Выберем произвольно н. у. для третьего эксперимента $A_{03} = 3/4$, $B_{03} = 0$, $C_{03} = 1/4$, сформируем вторую пару экспериментов $\{1-3\}$, подставим эти н. у. в (1.7) и получим вторую A -кривую

$$A_3(t) = -9A_1(t)/4 + 9A_1^2(t)/2 - 9A_1^3(t)/2 + 3/4. \quad (1.9)$$

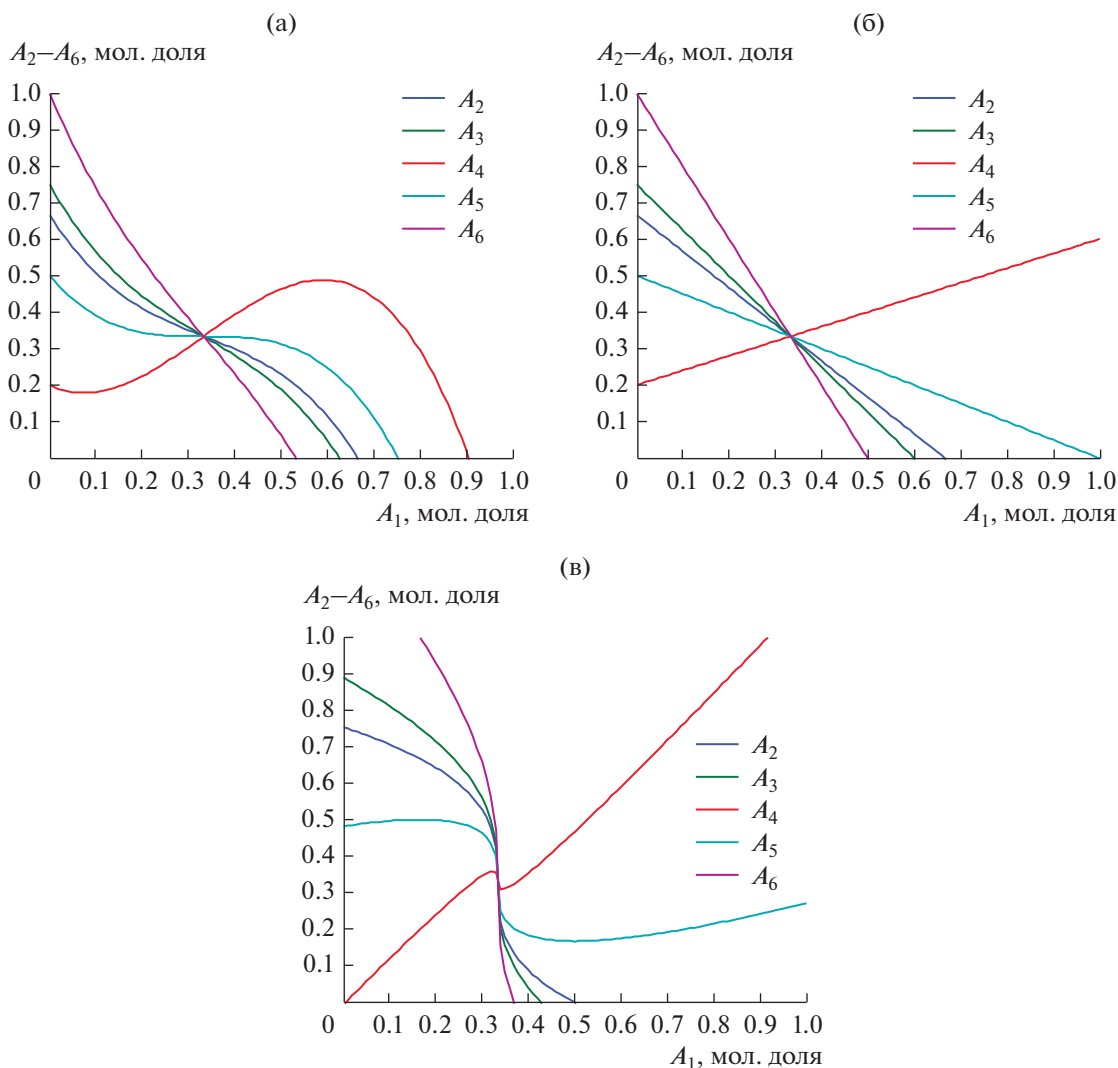


Рис. 1. Стационарные структуры по реагенту А для пар экспериментов {1–2}, {1–3}, {1–4}, {1–5}, {1–6} реакций: а – (1.1), б – (2.1), в – (3.1).

Выберем н. у. для четвертого эксперимента $A_{04} = 1/5$, $C_{04} = 4/5$, образуем третью пару {1–4}, подставим эти н. у. в (1.7) и получим третью А-кривую

$$A_4(t) = -3A_1(t)/5 + 9A_1^2(t)/2 - 9A_1^3(t)/2 + 1/5. \quad (1.10)$$

Сформируем четвертую пару {1–5} с н. у. $A_{05} = 1/2$, $C_{05} = 1/2$, подставим в (1.7) и получим

$$A_5(t) = -3A_1(t)/2 + 9A_1^2(t)/2 - 9A_1^3(t)/2 + 1/2. \quad (1.11)$$

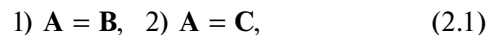
Формирование стационарной структуры можно продолжать и дальше. Например, для пары взаимно-обратных граничных (термодинамических) н. у. {1–6} $A_{06} = 1$, $C_{06} = 0$, получим

$$A_6(t) = -3A_1(t) + 9A_1^2(t)/2 - 9A_1^3(t)/2 + 1. \quad (1.12)$$

Уравнения (1.8)–(1.12) описывают семейство кубических парабол, связывающих нестационар-

ные концентрации реагента А, измеренные в описанной выше серии экспериментов с различными н. у. для последовательной реакции (1.1). Эти параболы образуют стационарную А-структуру в форме криволинейной “звездочки”, в центре которой находится стационарная точка (рис. 1а).

Пример 2. Рассмотрим параллельную реакцию



динамика которой описывается системой ОДУ

$$\begin{aligned} A' &= -k_1A + k_{-1}(1 - A - C) - k_2A + k_{-2}C, \\ C' &= k_2(1 - A - C) - k_{-2}C. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Решение системы (2.2) по реагенту А для пары н. у. {p–q} и тех же значениях кинетических констант ($k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$) запишется как

$$\begin{aligned} A_p &= (A_{0p} - 1/3) \exp(-3t) + 1/3, \\ A_q &= (A_{0q} - 1/3) \exp(-3t) + 1/3. \end{aligned} \quad (2.3)$$

В данном случае, условие (4) выполняется автоматически и из выражения (2.3) следуют A -кривые для разных пар экспериментов

$$A_q(t) = (A_{0q} - 1/3)(A_p(t) - 1/3)/(A_{0p} - 1/3) + 1/3. \quad (2.4)$$

Это соотношение является аналитической записью стационарной кинетической A -структуры для параллельной реакции (2.1) и любой пары экспериментов. Соотношение (2.4) получено при равных значениях констант скоростей стадий и, в данном случае, является уравнением семейства прямых линий. В общем случае оно описывается различными функциями и здесь не приводится. Для рассмотренных выше пяти пар экспериментов $\{1-2\}-\{1-5\}$ из соотношений (2.4) следуют соотношения

$$\begin{aligned} A_2(t) &= 2/3 - A_1(t), \\ A_3(t) &= 3/4 - 5A_1(t)/4, \quad A_4(t) = 2A_1(t)/5 + 1/5, \\ A_5(t) &= 1/2 - A_1(t)/2, \\ A_6(t) &= 1 - 2A_1(t). \end{aligned} \quad (2.5)$$

Уравнения (2.5) для параллельной реакции (2.1) образуют стационарную A -структуру в форме прямолинейной “звездочки” с центром в стационарной точке (рис. 1б).

Пример 3. Пусть реакция протекает по схеме



Динамика этой реакции описывается ОДУ:

$$\begin{aligned} A' &= -k_1 A + k_{-1} C, \\ C' &= k_1 A - k_{-1} C + k_2(1 - A - C) - k_{-2} C. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Если $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$, то решение системы (3.2) для реагента A запишется

$$A = (A_0 + C_0/2 - 1/2) \exp(-t) - (C_0 - 1/3) \exp(-3t)/2 + 1/3. \quad (3.3)$$

Для любых пар экспериментов $\{p-q\}$ эти решения соответственно примут вид

$$A_p = (A_{0p} + C_{0p}/2 - 1/2) \exp(-t) - (C_{0p} - 1/3) \exp(-3t)/2 + 1/3. \quad (3.4)$$

$$A_q = (A_{0q} + C_{0q}/2 - 1/2) \exp(-t) - (C_{0q} - 1/3) \exp(-3t)/2 + 1/3. \quad (3.5)$$

Выберем н. у. для p -го эксперимента с учетом условия (4):

$$C_{0p} = 1 - 2A_{0p}. \quad (3.6)$$

Тогда из выражений (3.4)–(3.6) следует $\exp(-3t) = 2(1 - 3A_p)/(3C_{0p} - 1)$ и $\exp(-t) = [2(1 - 3A_p)/(3C_{0p} -$

$-1)]^{1/3}$. Подставим эти экспоненты в (3.5) и получим семейство A -кривых

$$\begin{aligned} A_q(t) &= (A_{0q} + C_{0q}/2 - 1/2) \times \\ &\times [2(1 - 3A_p(t))/(3C_{0p} - 1)]^{1/3} - \\ &- (C_{0q} - 1/3)(1 - 3A_p(t))/(3C_{0p} - 1) + 1/3. \end{aligned} \quad (3.7)$$

Соотношение (3.7) является аналитической записью стационарной кинетической A -структуры для реакции (3.1) и любой пары экспериментов, один из которых удовлетворяет н. у. (3.6). Это уравнение представляет собой семейство парабол

$$\begin{aligned} A_2(t) &= 2/3(1 - 3A_1(t))^{1/3} + 1/3, \\ A_3(t) &= 3/4(1 - 3A_1(t))^{1/3} - 1/4 A_1(t) + 5/12, \\ A_4(t) &= 1/5(1 - 3A_1(t))^{1/3} + 7/5 A_1(t) - 2/15, \\ A_5(t) &= 1/2(1 - 3A_1(t))^{1/3} + 1/2 A_1(t) + 1/6, \\ A_6(t) &= (1 - 3A_1(t))^{1/3} - A_1(t) + 2/3. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Графическое изображение стационарной A -структуры (3.8) приведено на рис. 1в. Из рис. 1а–1в следует, что стационарные A -структуры различных реакций отличаются кривизной составляющих их линий и могут рассматриваться как двумерные коды этих реакций. Аналогично для реакций (1.1), (2.1) и (3.1) были построены B - и C -структуры по реагентам B и C , которые также отличаются формой составляющих линий.

Анализ показал, что для реакций (1.1), (1.2) и (1.3) координаты стационарных точек одинаковы $A = B = C = 1/3$, линейные времена релаксации (определяемые собственными числами λ_k) соответственно равны $\tau_1 = 1$, $\tau_2 = 1/2$ и $\tau_3 = 1$ (с), длительность переходного процесса составляет $\eta_1 \approx 5$, $\eta_2 \approx 3$ и $\eta_3 \approx 5$ (с), что не позволяет однозначно различить эти схемы. Однако стационарные структуры для них различны и несут дополнительную информацию об этих реакциях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для химических реакций, протекающих в безградиентном реакторе, существуют стационарные кинетические структуры, формирующиеся из различных пар комбинаций нестационарных концентраций реагентов, измеренных в серии экспериментов с разными начальными условиями. Эти структуры остаются постоянными в ходе протекания реакции (не зависят от времени, автономны) и на графиках их зависимостей от концентрации любого реагента реакции в разных парах экспериментов наблюдаются в виде пересекающихся в одной стационарной точке линий, специфичных по форме для различных механизмов реакции. Такие структуры могут использоваться для определения механизмов химических реакций и ранее в литературе не описывались.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yablonsky G., Constaes D., Marin G.B.* // Adv. Chem. Phys. 2014. V. 157. P. 69.
2. *Branco-Pinto D., Yablonsky G., Marin G., Constaes D.* // Entropy. 2015. V. 17. P. 6783.
3. *Branco P.D., Yablonsky G., Marin G.B., Constaes D.* // Chem. Eng. Sci. 2017. V. 158. P. 370.
4. *Branco P.D., Yablonsky G., Marin G.B., Constaes D.* // Chem. Eng. Sci. 2018. V. 184. P. 25.
5. *Yablonsky G.S., Branco P.D., Marin G.B., Constaes D.* // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 196. P. 384.
6. *Федотов В.Х., Кольцов Н.И.* // Вестн. технол. ун-та. 2019. Т. 22. № 1. С. 119.
7. *Федотов В.Х., Кольцов Н.И.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 23.
8. *Федотов В.Х., Кольцов Н.И.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 756.
9. *Кольцов Н.И.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 482.
10. *Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Косьянов П.М.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 48.
11. *Корн Г., Корн Т.* Справочник по математике. М.: Наука, 1978. 831 с.

Stationary Kinetic Structures of Chemical Reactions

N. I. Kol'tsov¹, *

¹ *Ulianov Chuvash State University, Cheboksary, Chuvash Republic, 428034 Russia*

**e-mail: koltsovni@mail.ru*

Stationary structures corresponding to non-stationary experiments with different initial conditions have been established for multistage reactions. Such structures are formed from various pairs of combinations of non-stationary reagent concentrations and remain constant over time during the reaction. They form lines of different curvature intersecting at one stationary point on the graphs of their dependences on the concentration of any reagent in one of the experiments. The stationary structures constructed in this way are specific for various reaction mechanisms, supplement the known relaxation characteristics, and can be used to identify the mechanisms of chemical reactions from the data of non-stationary experiments.

Keywords: chemical kinetics, non-stationary experiments, stationary structures