КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ, 2021, том 62, № 1, с. 8–13

УДК 541.124/128

НЕЛИНЕЙНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ В ЛИНЕЙНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

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 03.04.2020 г.
После доработки 21.08.2020 г.
Принята к публикации 07.09.2020 г.

Разработан не описанный ранее в литературе подход для установления новых нелинейных кинетических законов сохранения (НКЗС) в химических реакциях, протекающих по линейным многостадийным механизмам в изотермических безградиентных реакторах. Эти НКЗС представляют собой моноэкспериментную разновидность точных мультиреагентных кинетических автономных инвариантов, которые можно наблюдать на основе данных, измеренных в одном нестационарном эксперименте с определенными заданными начальными условиями. Показана применимость подхода для определения НКЗС конкретных реакций, протекающих в закрытом и открытом безградиентных реакторах.

Ключевые слова: химическая кинетика, линейные реакции, нелинейные законы сохранения

DOI: 10.31857/S0453881121010068

Нелинейные законы сохранения (**ЗС**) представляют собой не зависящие от времени (автономные) комбинации нестационарных концентраций реагентов и параметров реакции [1–14]. "Полный" набор автономных ЗС химической реакции включает линейные стехиометрические ЗС (**ЛСЗС**) и нелинейные кинетические ЗС (**НКЗС**). ЛСЗС зависят только от стехиометрии реакции и легко находятся. Установить линейные кинетические ЗС (**ЛКЗС**) и НКЗС сложнее, они зависят от кинетических параметров реакции и концентраций реагентов. В закрытых системах число независимых ЛСЗС определяется числом различных атомов, участвующих в реакции. В работах [2–4] было показано, что в закрытых системах точное число независимых ЛСЗС $N_s = n - R_k \geq 1$, а точное число ЛКЗС $N_k = R - R_k \geq 0$, где n – общее число реагентов (включая зависимые), R_k – ранг стехиометрической матрицы по комплексам реагентов (различным необратимым стадиям), R – ранг стехиометрической матрицы по всем реагентам (всем стадиям). Это означает, что в закрытых системах всегда есть хотя бы один (основной) независимый ЛСЗС, а ЛКЗС могут отсутствовать. Число НКЗС неизвестно даже для закрытых систем, но отельные их виды найдены для некоторых классов реакций [4, 5]. Недавно для закрытых и открытых систем были обнаружены новые виды НКЗС, основанные на данных нескольких экспериментов (мультиэксперименты) [6–14]. По числу экспериментов и реагентов эти НКЗС делятся на двухэкспериментные мультиреагентные (**ДМ**) на основе двух взаимно-обратных граничных экспериментов и мультиэкспериментые монореагентные (**ММ**) на основе множества любых (необязательно граничных) экспериментов. ДМ-НКЗС (термодинамические временные инварианты, *thermodynamic time invariaces*) найдены для линейных и некоторых нелинейных реакций в закрытых системах [6–11]. ММ-НКЗС (автономные кинетические инварианты, *autonomous kinetic invariants*) найдены для линейных и некоторых нелинейных реакций в закрытых и открытых системах [12–14]. Определение новых видов автономных НКЗС, особенно в открытых системах, является актуальным, так как они могут быть использованы при решении обратных задач химической кинетики.

В данной статье описана новая разновидность автономных ММ-НКЗС для линейных многостадийных реакций, основанных на одном нестаци-

Обозначения: ЗС – законы сохранения, НКЗС – нелинейные кинетические законы сохранения, ЛСЗС – линейные стехиометрические ЗС, ЛКЗС – линейные кинетические ЗС, ДМ – двухэкспериментные мультиреагентные, ММ – мультиэкспериментые монореагентные, ОДУ – обыкновенные дифференциальные уравнения.

онарном эксперименте в закрытых и открытых изотермических безградиентных системах.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пусть химическая реакция протекает через s линейных элементарных стадий

$$\sum_i a_{ij}\mathbf{A}_j = \sum_i a_{-ij}\mathbf{A}_j, \quad i = 1,\ldots,s, \tag{1}$$

где a_{ij}, a_{-ij} – стехиометрические коэффициенты реагентов $\mathbf{A}_j$, $j = 1, ..., n$ в левых и правых частях стадии i. В закрытых системах для каждой линейной стадии выполняются ЛЗСЗ атомов $\sum_j a_{ij} = \sum_j a_{-ij} = 1$. В открытых системах эти ЛСЗС могут нарушаться. Динамика таких реакций в открытом изотермическом безградиентном реакторе в рамках закона действующих масс описывается системой линейных обыкновенных дифференциальных уравнений **(ОДУ)**

$$A_j' = \sum_i (a_{-ij} - a_{ij})(r_i - r_{-i}) + q_0 A_{0j} - qA_j, \quad j = 1,\ldots,n, \tag{2}$$

где A_j – концентрации реагентов $\mathbf{A}_j$ (мол. д.), A_{0j} – начальные условия (н. у.), $r_i = k_i\prod A_j^{aij}$ и $r_{-i} = k_{-i}\prod A_j^{a-ij}$ – скорости стадий в прямом и обратном направлениях соответственно (1/с), k_i и k_{-i} – константы скоростей прямой и обратной стадий соответственно (1/с), q_0 и q – начальная и текущая скорости реакционного потока соответственно (1/с) (в закрытом безградиентном реакторе $q = q_0 = 0$).

Общее решение системы (2) запишется как

$$A_j(t) = A_{j\infty} + \sum_k C_{jk}\exp(\lambda_k t), \quad j = 1,\ldots,n, \quad k = 1,\ldots,n, \tag{3}$$

где $A_{j\infty}(k_i,k_{-i},A_{0j},q_0)$ – координаты единственного устойчивого стационарного состояния, $C_{jk}(k_i,k_{-i},A_{0j},q_0)$ – константы, $\lambda_k(k_i,k_{-i},A_{0j},q_0) < 0$ – различные собственные числа.

В закрытом безградиентном реакторе для реакции (1) всегда выполняется как минимум один основной автономный ЛСЗС

$$\sum_j A_j = \sum_j A_{0j} = \sum_j A_{j\infty} = 1. \tag{4}$$

В открытом безградиентном реакторе с ростом q этот ЛСЗС нарушается и формируется новый ЗС

$$\sum_j A_j' = q_0\sum_j A_{0j} - q\sum_j A_j,$$

который после интегрирования принимает вид

$$\sum_j A_j = \sum_j A_{0j}\left[q_0 + \exp(-qt)(q - q_0)\right]/q. \tag{5}$$

При $q \neq q_0$ этот ЗС зависит от времени (неавтономный), но при $q = q_0$ он становится автономным и совпадает с выражением (4). Это означает, что при постоянной скорости потока открытый безградиентный реактор становится подобным закрытому безградиентному реактору.

В работе [12] дан критерий существования ММ-НКЗС с использованием двух и более экспериментов с разными н. у. (мультиэкспериментов). При использовании только одного эксперимента (моноэксперимента) аналогичный критерий можно переписать в виде

$$\begin{gathered} C_{j0k} = 0 \text{ при } k \neq k_0, \\ C_{j0k0} \neq 0, \quad C_{jk1} \neq 0 \text{ при } j \neq j_0. \end{gathered} \tag{6}$$

Если условия (6) выполнимы при физичных значениях параметров реакции, то решения (3) могут быть представлены в виде

$$A_{j0}(t) = A_{j0\infty} + C_{j0k0}\exp(\lambda_{k0}t), \tag{7}$$

$$A_j(t) = A_{j\infty} + C_{jk1}\exp(\lambda_{k1}t) + \sum_k C_{jk}\exp(\lambda_k t), \quad j \neq j_0, \quad k \neq k_1. \tag{8}$$

Соотношения (7) позволяют выразить все экспоненты через одну (любую) выбранную экспоненту, концентрации реагентов и кинетические параметры реакции

$$\begin{gathered} \exp(\lambda_k t) = \left[\exp(\lambda_{k0}t)\right]^{\lambda k/\lambda k0} = \\ = \left[(A_{j0} - A_{j0\infty})/C_{jk0}\right]^{\lambda k/\lambda k0}, \quad k = 1,\ldots,n. \end{gathered} \tag{9}$$

Подстановка этих равенств в выражение (8) дает до $n - 1$ моноэкспериментных p-реагентных НКЗС

$$\begin{gathered} K_{pj}(t) \equiv A_j - C_{jk1}\left[(A_{j0} - A_{j0\infty})/C_{jk0}\right]^{\lambda k1/\lambda k0} - \\ - \sum_k C_{jk}\left[(A_{j0} - A_{j0\infty})/C_{jk0}\right]^{\lambda k1/\lambda k0} = A_{j\infty}, \quad j \neq j_0. \end{gathered} \tag{10}$$

Таким образом, если реакция протекает через линейные стадии (1) в закрытой или открытой изотермических безградиентных системах при выполнении условий (6), то для нее, кроме ЛЗСЗ вида (4), реализуются p-реагентные моноэкспериментные НКЗС вида (10). Покажем это на примерах конкретных реакций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пример 1. Пусть реакция протекает с участием только двух ($n = 2$) реагентов

$$1)\ \mathbf{A} = \mathbf{B}. \tag{1.1}$$

Для схемы (1.1) ОДУ (2) в открытом и закрытом ($q_0 = q = 0$) изотермических безградиентных реакторах запишутся как

$$A' = -k_1A + k_{-1}B + q_0A_0 - qA, \quad B' = k_1A - k_{-1}B + q_0B_0 - qB. \tag{1.2}$$

Из (1.2) видно, что, если реакция (1.1) протекает в закрытой системе, то для нее выполняется один автономный ЛСЗС вида (4)

$$A + B = 1.$$

В открытом безградиентном реакторе этот ЛСЗС не выполняется, а справедлив неавтономный ЗС вида (5)

$$A + B = [q_0 + \exp(-qt)(q - q_0)]/q.$$

Проанализируем возможность существования для реакции (1.1) автономных НКЗС в открытом и закрытом безградиентном реакторах. Для этого запишем решение (3) для системы (1.2):

$$A = A_\infty + C_{A1}\exp(\lambda_1 t) + C_{A2}\exp(\lambda_2 t), \quad B = B_\infty + C_{B1}\exp(\lambda_1 t) + C_{B2}\exp(\lambda_2 t), \tag{1.3}$$

где $C_{A1} = k_{-1}(k_{-1}A_0q + qk_{-1}B_0 + A_0q^2 + q^2B_0 - q_0A_0k_1 - q_0A_0k_{-1} - k_{-1}q_0B_0 - q_0B_0k_1 + A_0qk_1 + k_1qB_0 - qq_0B_0 - q_0A_0q/S$,

$C_{A2} = q\left(-k_{-1}^2B_0 + A_0k_{-1}k_1 - k_{-1}B_0k_1 + k_{-1}q_0k_{-10} - qk_{-1}B_0 - q_0A_0k_1 + A_0k_1^2 + A_0qk_1\right)/S$,

$C_{B1} = k_1(k_{-1}A_0q + qk_{-1}B_0 + A_0q^2 + q^2B_0 - q_0A_0k_1 - q_0A_0k_{-1} - k_{-1}q_0B_0 - q_0B_0k_1 + A_0qk_1 + k_1qB_0 - qq_0B_0 - q_0A_0q)/S$,

$C_{B2} = -C_{A2}$, $A_\infty = q_0[k_{-1}(A_0 + B_0) + A_0q]/[q(k_1 + k_{-1} + q)]$, $B_\infty = q_0[k_1(A_0 + B_0) + B_0q]/[q(k_1 + + k_{-1} + q)]$, $S = (k_1 + + k_{-1})/[q(k_1 + k_{-1} + q)]$, $\lambda_1 = -q$, $\lambda_2 = -(k_1 + k_{-1} + q)$.

Критерий (6) выполняется, если $C_{A1} = 0$, $C_{B1} \neq 0$ или $C_{A2} = 0$, $C_{B2} \neq 0$. Однако оба эти случая невозможны, так как пары C_{A1} и C_{B1} или C_{A2} и C_{B2} обращаются в ноль одновременно при $q = q_0$ или $q = q_0 - (k_1 + k_{-1})$ соответственно. Следовательно, в открытом и закрытом изотермических безградиентных реакторах для реакции (1.1) не существуют автономные НКЗС вида (10). Для нее выполняется только автономный ЛСЗС $A + B = 1$ в закрытом изотермическом безградиентном реакторе.

Пример 2. Пусть реакция протекает по параллельной схеме с тремя ($n = 3$) реагентами

$$1)\ \mathbf{A} = \mathbf{B},\quad 2)\ \mathbf{A} = \mathbf{C}. \tag{2.1}$$

Динамика этой реакции в закрытом безградиентном изотермическом реакторе описывается системой ОДУ

$$A' = -k_1A + k_{-1}B - k_2A + k_{-2}C, \tag{2.2}$$

$$B' = k_1A - k_{-1}B,$$

$$C' = k_2A - k_{-2}C,$$

из которой следует, что для реакции (2.1) существует один автономный ЛСЗС

$$A + B + C = 1.$$

Решения уравнений (2.2) имеют вид

$$A = C_{A1}\exp(\lambda_1 t) + C_{A2}\exp(\lambda_2 t) + A_\infty, \tag{2.3}$$

$$B = C_{B1}\exp(\lambda_1 t) + C_{B2}\exp(\lambda_2 t) + B_\infty,$$

$$C = C_{C1}\exp(\lambda_1 t) + C_{C2}\exp(\lambda_2 t) + C_\infty,$$

где C_{A1}, C_{A2}, C_{B1}, C_{B2}, C_{C1}, C_{C2} – константы,

$\lambda_{1,2} = -(k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2})/2 \pm \left[\left(k_1^2 + k_{-1}^2 + k_{-2}^2 + k_2^2 + 2k_1k_2 + 2k_2k_{-2} + 2k_1k_{-1} - 2k_1k_{-2} - 2k_{-1}k_{-2} - 2k_2k_{-1}\right)^{1/2}\right]/2$,

$A_\infty = k_{-1}k_{-2}/S$, $B_\infty = k_2k_{-1}/S$, $C_\infty = k_1k_2/S$, $S = k_{-1}k_{-2} + k_1k_{-2} + k_2k_{-1}$. Анализ показал, что критерий (6) выполняется, например, при $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$, тогда $C_{A1} = 0$, $C_{B1} \neq 0$, $C_{C1} \neq 0$, $\lambda_1 = -1$, $\lambda_2 = -3$, $A_\infty = B_\infty = C_\infty = 1/3$ и решения (2.3) примут вид

$$A = (A_0 - 1/3)\exp(-3t) + 1/3, \tag{2.4}$$

$$B = (1/2 - A_0/2 - C_0)\exp(-t) + (1/6 - A_0/2)\exp(-3t) + 1/3,$$

$$C = (A_0/2 + C_0 - 1/2)\exp(-t) + (1/6 - A_0/2)\exp(-3t) + 1/3.$$

Отсюда следует $\exp(-3t) = (A - 1/3)/(A_0 - 1/3)$, $\exp(-t) = \exp^{1/3}(-3t) = [(A - 1/3)/(A_0 - 1/3)]^{1/3}$ и НКЗС

$$C = (A_0/2 + C_0 - 1/2) \times [(A - 1/3)/(A_0 - 1/3)]^{1/3} - A/2 + 1, \tag{2.5}$$

$$B = (1/2 - A_0/2 - C_0) \times [(A - 1/3)/(A_0 - 1/3)]^{1/3} - A/2 + 1. \tag{2.6}$$

При $A_0 \geq 1/3$, например, $A_0 = 2/3$, $B_0 = 1/3$, $C_0 = 0$ эти НКЗС принимают физичные значения

$$K_{21} = C - 1/6(A - 1/3)^{1/3}/(1/3)^{1/3} + A/2 = 1/2, \tag{2.7}$$

$$K_{22} = B + 1/6(A - 1/3)^{1/3}/(1/3)^{1/3} + A/2 = 1/2 \tag{2.8}$$

и соответствуют горизонтальным (не зависящим от времени) прямым (см. рис. 1). Отметим, что для реакции (2.1) автономные НКЗС (2.5) и (2.6) существуют при любых н. у. и равных значениях констант скоростей стадий. В общем случае, при других значениях параметров НКЗС возможны только при определенных н. у. Например, при $k_1 = 1$,

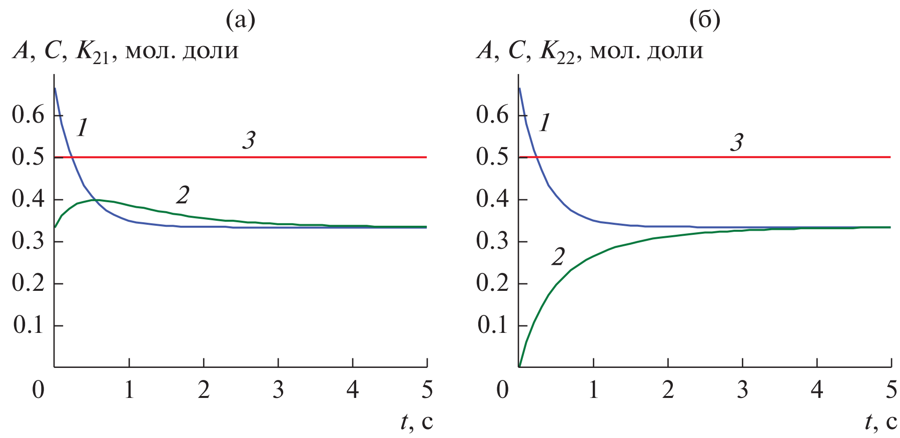

Рис. 1. Концентрационные зависимости от времени и нелинейные кинетические законы сохранения для реакции (2.1) в *закрытом* изотермическом безградиентном реакторе при $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$: а – *1* – $A(t)$, *2* – $C(t)$, *3* – $K_{21}(t)$; б – *1* – $A(t)$, *2* – $B(t)$, *3* – $K_{22}(t)$.

$k_{-1} = 2$, $k_2 = k_{-2} = 1$ они наблюдаются при н. у. $C_0 = 1 + A_0(2^{-1/2} - 1)$. Следовательно, в закрытом изотермическом безградиентном реакторе для параллельной реакции с тремя реагентами, кроме ЛСЗС, могут наблюдаться и моноэкспериментные автономные НКЗС вида (10).

Пример 3. Динамика той же реакции (2.1) в открытом изотермическом безградиентном реакторе описывается ОДУ

$$A' = -k_1A + k_{-1}B - k_2A + k_{-2}C + q_0A_0 - qA, \quad (3.1)$$

$$B' = k_1A - k_{-1}B + q_0B_0 - qB,$$

$$C' = k_2A - k_{-2}C + q_0C_0 - qC.$$

Для этой системы ЛСЗС не существуют, а ее решения запишутся как

$$A = C_{A1}\exp(\lambda_1 t) + C_{A2}\exp(\lambda_2 t) + C_{A3}\exp(\lambda_3 t) + A_\infty, \quad (3.2)$$

$$B = C_{B1}\exp(\lambda_1 t) + C_{B2}\exp(\lambda_2 t) + C_{B3}\exp(\lambda_3 t) + B_\infty,$$

$$C = C_{C1}\exp(\lambda_1 t) + C_{C2}\exp(\lambda_2 t) + C_{C3}\exp(\lambda_3 t) + C_\infty,$$

где $\lambda_{2,3} = -q - (k_1 + k_{-1} + k_2 + k_{-2})/2 \pm [k_1^2 + k_{-1}^2 + k_2^2 + k_{-2}^2 + 2(k_1k_2 + k_2k_{-2} + k_1k_{-1} - k_1k_{-2} - k_2k_{-1} - k_{-1}k_{-2})^{1/2}]/2$,
$\lambda_1 = -q$, $A_\infty = q_0[A_0(q^2 + k_{-2}q + k_{-1}q + + k_{-1}k_{-2}) + B_0(k_{-1}q + k_{-1}k_{-2}) + C_0(k_{-2}q + k_{-1}k_{-2})]/S$,
$B_\infty = q_0[A_0(k_1q + k_1k_{-2}) + B_0(q^2 + k_{-1}q + k_2q + k_{-2}q + k_1k_{-2}) + C_0k_1k_{-2}]/S$,
$C_\infty = q_0[A_0(k_2q + k_2k_{-1}) + + B_0k_2k_{-1} + C_0(q^2 + k_{-1}q + k_2q + k_1q + k_2k_{-1})]/S$,
$S = q[q(q + k_1 + k_2 + k_{-1} + k_{-2}) + k_1k_{-2} + k_{-1}k_{-2} + k_2k_{-1}]$;
$C_{A1}, C_{A2}, C_{A3}, C_{B1}, C_{B2}, C_{B3}, C_{C1}, C_{C2}, C_{C3}$ – константы.

Анализ показал, что критерий (6) выполняется, например, при $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$, $q_0 = q = 1$, тогда $\lambda_1 = -1$, $\lambda_2 = -2$, $\lambda_3 = -4$,
$A_\infty = A_0/2 + B_0/4 + C_0/4$,
$B_\infty = A_0/4 + 5B_0/8 + C_0/8$,
$C_\infty = A_0/4 + B_0/8 + 5C_0/8$,
$C_{A1} = C_{A2} = 0$, $C_{A3} = A_0/2 - C_0/4 - B_0/4$,
$C_{B1} = 0$, $C_{B2} = B_0/4 - C_0/4$, $C_{B3} = -A_0/4 + C_0/8 + B_0/8$,
$C_{C1} = 0$, $C_{C2} = C_0/4 - B_0/4$, $C_{C3} = -A_0/4 + C_0/8 + B_0/8$
и решения (3.2) примут вид

$$A = C_{A3}\exp(-4t) + A_\infty, \quad (3.3)$$

$$B = C_{B2}\exp(-2t) + C_{B3}\exp(-4t) + B_\infty,$$

$$C = C_{C2}\exp(-2t) + C_{C3}\exp(-4t) + C_\infty.$$

Отсюда следует:

$$\exp(-4t) = (A - A_\infty)/C_{A3},$$

$$\exp(-2t) = \exp^{1/2}(-4t) = [(A - A_\infty)/C_{A3}]^{1/2}$$

и НКЗС

$$B = C_{B2}[(A - A_\infty)/C_{A3}]^{1/2} + C_{B3}[(A - A_\infty)/C_{A3}] + B_\infty, \quad (3.4)$$

$$C = C_{C2}[(A - A_\infty)/C_{A3}]^{1/2} + C_{C3}[(A - A_\infty)/C_{A3}] + C_\infty. \quad (3.5)$$

При $C_{A3} > 0$ эти НКЗС принимают физичные значения. Например, для $A_0 = 2/3$, $B_0 = 1/3$, $C_0 = 0$ получим $A_\infty = 5/12$, $B_\infty = 3/8$, $C_\infty = 5/24$, $C_{A3} = 1/4$, $C_{B2} = 1/12$, $C_{B3} = -1/8$, $C_{C2} = -1/12$, $C_{C3} = -1/8$ и

$$K_{21} = B - 1/6(A - 5/12)^{1/2} + (A - 5/12)/2 = 3/8, \quad (3.6)$$

$$K_{22} = C + 1/6(A - 5/12)^{1/2} + (A - 5/12)/2 = 5/24. \quad (3.7)$$

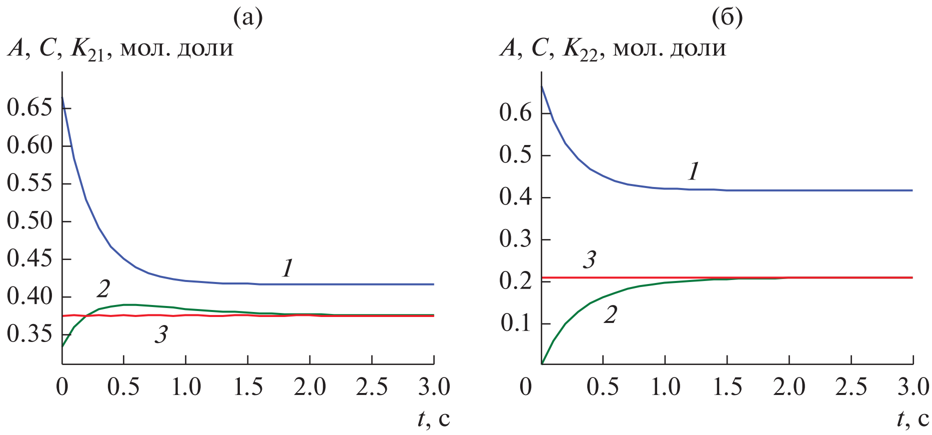

Рис. 2. Концентрационные зависимости от времени и нелинейные кинетические законы сохранения для реакции (3.1) в *открытом* изотермическом безградиентном реакторе при $k_1 = k_{-1} = k_2 = k_{-2} = 1$: а – *1* – $A(t)$, *2* – $B(t)$, *3* – $K_{21}(t)$; б – *1* – $A(t)$, *2* – $C(t)$, *3* – $K_{22}(t)$.

Эти НКЗС и кривые изменения концентраций во времени приведены на рис. 2. Следовательно, и в открытом изотермическом безградиентном реакторе для параллельной реакции с тремя реагентами, несмотря на отсутствие ЛСЗС, справедливы моноэкспериментные автономные НКЗС вида (10).

Проведенный анализ показал, что НКЗС вида (10) существуют и для более сложных многостадийных линейных реакций, протекающих в закрытых и открытых безградиентных системах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены новые нелинейные моноэкспериментные кинетические законы сохранения (НКЗС) для многостадийных линейных химических реакций, протекающих в закрытых и открытых безградиентных изотермических реакторах. Такие НКЗС представляют собой не зависящие от времени (автономные) комбинации кинетических параметров реакции и концентраций реагентов, измеренных в одном нестационарном эксперименте с заданными начальными условиями. Однако следует учитывать, что на практике эти НКЗС могут выполняться только приближенно с погрешностью, определяемой точностью используемого оборудования. Для повышения точности НКЗС и надежности следующих из них выводов необходимо проведение повторных экспериментов с теми же или другими начальными условиями и усреднение полученных результатов. Описанные в статье нелинейные кинетические законы сохранения расширяют представления о релаксационных закономерностях химических реакций и могут быть использованы при решении обратных задач химической кинетики.

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. *Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С.* Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука, 1986. 320 с.
2. *Корзухин М.Д.* // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 7. С. 1845.
3. *Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 12. С. 3219.
4. *Кольцов Н.И.* Математическое моделирование каталитических реакций. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та, 2007. 294 с.
5. *Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х.* // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 3069.
6. *Yablonsky G.S., Gorban A.N., Constales D., Galvita V.V., Marin G.B.* // Europhys. Lett. 2011. V. 93. № 2. Art. 20004.
7. *Constales D., Yablonsky G.S., Marin G.B.* // Chem. Eng. Sci. 2012. V. 73. P. 20.
8. *Yablonsky G.S.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48. № 5. P. 551.
9. *Peng B., Yablonsky G.S., Constales D., Marin G.B., Muhler M.* // Chem. Eng. Sci. 2018. V. 191. P. 262.
10. *Yablonsky G.S., Branco P.D., Marin G.B., Constales D.* // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 196. P. 384.
11. *Branco P.D., Yablonsky G.S., Marin G.B., Constales D.* // Chem. Eng. Sci. 2020. V. 211. Art. 115291.
12. *Федотов В.Х., Кольцов Н.И.* // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 756.
13. *Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Косьянов П.М.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 3. С. 48.
14. *Кольцов Н.И.* // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 482.

Non-Linear Kinetic Conservation Laws in Linear Chemical Reactions

N. I. Kol'tsov[1], *

[1]Ulianov Chuvash State University, Cheboksary, Chuvash Republic, 428034 Russia

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

An approach, not previously described in the literature, has been developed for establishing new non-linear kinetic conservation laws (NKCL) in chemical reactions, proceeding according to linear multistage mechanisms in isothermal gradientless reactors. These NKCL are a mono-experimental variety of exact multi-reagent kinetic autonomous invariants that can be observed based on data measured in a single non-stationary experiment with certain specified initial conditions. The approach is shown to be applicable for determining the NKCL of specific reactions, occurring in closed and open gradientless reactors.

Keywords: chemical kinetics, linear reactions, non-linear kinetic conservation laws