

УДК 541.124/128

РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ПО СТАЦИОНАРНЫМ ДАННЫМ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С НЕИДЕАЛЬНОЙ КИНЕТИКОЙ

© 2021 г. Н. И. Кольцов^{а, *}^аФГБОУ 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 05.11.2020 г.

После доработки 07.02.2021 г.

Принята к публикации 28.02.2021 г.

Разработан метод решения обратной задачи химической кинетики по стационарным данным для химических реакций, протекающих по неидеальным кинетическим законам в изотермическом безградиентном реакторе. Приведены примеры оценки констант скоростей стадий реакции при разных, отличных от закона действующих масс, кинетических законах вида Марселина–Де Донде. Полученные результаты расширяют представления о возможности решения обратной задачи химической кинетики по стационарным данным с учетом влияния неидеальных факторов.

Ключевые слова: химические реакции, стационарные эксперименты, неидеальная кинетика, обратная задача, константы скоростей, безградиентный реактор

DOI: 10.31857/S0453881121040055

ВВЕДЕНИЕ

Одной из обратных задач (ОЗ) химической кинетики является оценка констант скоростей элементарных стадий сложных реакций. При ее решении традиционно используются идеальный кинетический закон действующих масс (ЗДМ), нестационарные данные и оптимизационные алгоритмы, что не дает возможности оценивать значения констант скоростей стадий с достаточной точностью [1–5]. Альтернативные методы решения ОЗ в рамках ЗДМ по нестационарным данным без применения оптимизационных алгоритмов описаны в [6, 7]. Они позволяют повысить точность решения ОЗ за счет использования законов сохранения и учета погрешностей измерений экспериментальных данных. В работе [8] был предложен неоптимизационный метод оценки констант скоростей стадий реакций в безградиентном реакторе по стационарным данным в рамках идеального ЗДМ. Представляет интерес исследовать решения ОЗ по стационарным данным с учетом неидеальной кинетики. В связи этим целью настоящей работы является разработка метода решения ОЗ, учитывающего влияние неидеальных факторов (изменения активностей и взаимное влияние реагентов, неоднородность

реакционной среды и др.) на точность определения констант скоростей стадий реакции. Ниже приведен метод решения ОЗ по стационарным данным без применения оптимизационных алгоритмов для химических реакций, протекающих по неидеальным кинетическим законам (КЗ) [9–26] в изотермическом безградиентном реакторе.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Пусть химическая реакция протекает через элементарные стадии вида

$$\sum_j a_{ij} \mathbf{A}_j = \sum_j b_{ij} \mathbf{A}_j, \quad i = 1, \dots, s, \quad j = 1, \dots, n, \quad (I)$$

где i – номер стадии; s – число стадий; \mathbf{A}_j – реагенты; j – номер реагента; n – число реагентов; a_{ij} , b_{ij} – стехиометрические коэффициенты исходных веществ и продуктов. Стационарный режим такой реакции в открытом изотермическом безградиентном реакторе описывается системой нелинейных алгебраических уравнений [1]:

$$\sum_i (b_{ij} - a_{ij})(r_i - r_{-i}) + q_0 A_{j0} - q A_j = 0, \quad (1)$$

$$j = 1, \dots, n,$$

где $r_i(k_i, f_j)$, $r_{-i}(k_{-i}, f_j)$ – кинетические законы (КЗ) стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с; k_i , k_{-i} – константы скоростей стадий, 1/с; f_j – термодинамические функции неидеальности реагентов, б/р; A_j – концентрации реагентов, мол. доли; A_{j0} – начальные условия (н. у.); q_0 , q – на-

Сокращения: ОЗ – обратная задача; ЗДМ – закон действующих масс; КЗ – кинетический закон; н. у. – начальные условия; ЛСЗС – линейные стехиометрические законы сохранения.

чальная и текущая скорости реакционного потока в реакторе, 1/с. Зададим для каждой стадии идеальный КЗ Марселина–Де Донде [9–26]:

$$\begin{aligned} r_i &= r_{i0} \exp\left(\sum_j a_{ij} \mu_j\right), \\ r_{-i} &= r_{-i0} \exp\left(\sum_j b_{ij} \mu_j\right), \quad i = 1, \dots, s, \end{aligned} \quad (2)$$

где r_{i0} , r_{-i0} – кинетические множители, 1/с; μ_j – псевдохимические потенциалы Фейнберга, б/р [13] (индекс 0 отвечает идеальному КЗ):

$$\mu_j = \mu_{j0} + \ln A_j + f_j(A_j), \quad j = 1, \dots, n. \quad (3)$$

Предположим, что для соотношений (2)–(3) выполняются термодинамические ограничения (симметрия потенциалов, их положительность, существование функции Ляпунова и др.). В идеальных системах $f_j = 0$ и КЗ (2)–(3) совпадают с ЗДМ $r_i = k_i \prod A_j^{a_{ij}}$, $r_{-i} = k_{-i} \prod A_j^{b_{ij}}$. В неидеальных системах f_j могут быть заданы различным образом с учетом активностей реагентов, неоднородности среды и др. Сравним точность решения ОЗ для различных функций неидеальности: степенной и логарифмической (без учета взаимного влияния реагентов)

$$f_j = A_j^{\gamma_j}, \quad j = 1, \dots, n, \quad (4)$$

$$f_j = \ln A_j, \quad j = 1, \dots, n, \quad (5)$$

или смешанной (учитывающей взаимное влияние реагентов)

$$f_j = \prod_j A_j^{\gamma_j}, \quad j = 1, \dots, n, \quad (6)$$

где γ_j – коэффициенты неидеальности реагентов. Если в реакции существуют линейные стехиометрические законы сохранения (ЛСЗС) вида

$$\sum_j a_{kj} A_j = \sum_j a_{kj} A_{j0} = 1, \quad k = 0, 1, 2, \dots, \quad (7)$$

где α_{kj} – константы (зависят от стехиометрии), то размерность системы (1) можно уменьшить на число этих ЛСЗС [6] $N_s = n - R_s$, где R_s – ранг матрицы $(a_{ij} - b_{ij})$. Исключим с помощью ЛСЗС (7) зависимые реагенты и получим N уравнений (1)–(3), включающих только независимые реагенты.

Проведем серию из K экспериментов (мульти-экспериментов) [27–30] с разными начальными условиями (н. у.) и измерим значения соответствующих стационарных концентраций $A_{jk} = A_{jk}(k_i, k_{-i}, q_{0k}, A_{j0k})$, $k = 1, 2, \dots, K$. Подставим эти значения в (1) и с учетом (2)–(7) получим $K \times N$ линейных по k_i, k_{-i} уравнений

$$\begin{aligned} \sum (b_{ik} - a_{ik}) [r_i(k_i, f_j) - r_{-i}(k_{-i}, f_j)] + \\ + q_{0k} A_{j0k} - q A_{jk} = 0, \end{aligned} \quad (8)$$

которые разрешимы при $L \equiv K \times N \leq 2s$. При $L = 2s$ и $\Delta \neq 0$ система (8) не вырождена и константы скоростей всех стадий с учетом требований фи-

зичности однозначно определяются соотношениями

$$k_i = \Delta_i / \Delta > 0, \quad k_{-i} = \Delta_{-i} / \Delta \geq 0, \quad i = 1, \dots, s, \quad (9)$$

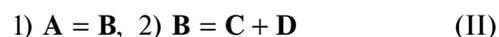
где Δ и Δ_i, Δ_{-i} – главный и вспомогательные определители системы (8). При $L < 2s$ система (7) вырождена, и константы скоростей стадий определяются неоднозначно. При $L > 2s$ или невыполнимости хотя бы одного из условий (9) ОЗ не имеет физических решений при данном выборе н. у. экспериментов. В этом случае необходимо выбрать другой набор экспериментальных точек. Варьирование различных комбинаций н. у. дает интервал изменения возможных значений искомым констант. Если ни один из наборов н. у. не дает физических решений, то ОЗ не разрешима в рамках проведенной серии экспериментов. Для учета влияния ошибок измерений на устойчивость решений ОЗ заменим точные значения концентраций реагентов “зашумленными” значениями A_{jk}^* , полученными с помощью генератора случайных чисел

$$A_{jk}^* = A_{jk}(1 + d_{jk}), \quad (10)$$

где $d_{jk} = R_{jk} \times \text{sign}(R_{jk} - 0.5) \times S/100$ – отклонение от точных значений с равновероятным выбором знака; $R_{jk} \in (0,1)$ – случайные числа; S – уровень шума, %; sign – функция определения знака. Точность решений ОЗ оценим по среднеквадратичной ошибке $R = 100 \sum [(k_{\pm i} - k_{\pm i}^*)^2]^{0.5} / (2s)$, $i = 1, \dots, s$, где $k_{\pm i}^*$ – точные (“истинные”) значения констант скоростей стадий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим реакцию, протекающую по двухстадийной схеме



по разным неидеальным КЗ вида (2)–(3) с псевдохимическими потенциалами

$$\begin{aligned} \mu_A = \mu_{A0} + \ln A + f_A, \quad \mu_B = \mu_{B0} + \ln B + f_B, \\ \mu_C = \mu_{C0} + \ln C + f_C, \quad \mu_D = \mu_{D0} + \ln D + f_D, \end{aligned} \quad (1.1)$$

где A, B, C, D – концентрации реагентов.

Пример 1. Зададим вначале КЗ-1 с функциями неидеальности степенного вида (4):

$$f_A = A^{3/4}, \quad f_B = B^{1/2}, \quad f_C = C^{1/4}, \quad f_D = D^{1/8}, \quad (1.2)$$

где $\gamma_A = 3/4$, $\gamma_B = 1/2$, $\gamma_C = 1/4$, $\gamma_D = 1/8$ – производные коэффициенты неидеальности.

Запишем систему (1)–(4):

$$\begin{aligned} -r_1 + r_{-1} + q_0 A_0 - q A = 0, \\ r_1 - r_{-1} - r_2 + r_{-2} + q_0 B_0 - q B = 0, \end{aligned} \quad (1.3)$$

$$\begin{aligned} r_2 - r_{-2} + q_0 C_0 - qC &= 0, \\ r_2 - r_{-2} + q_0 D_0 - qD &= 0, \end{aligned} \quad (1.4)$$

где $r_1 = k_1 A \exp(A^{3/4})$, $r_{-1} = k_{-1} B \exp(B^{1/2})$, $r_2 = k_2 B \exp(B^{1/2})$, $r_{-2} = k_{-2} C D \exp(C^{1/4}) \exp(D^{1/8})$. Ранг стехиометрической матрицы схемы (II) $R_s = 2$ показывает наличие двух независимых ЛСЗС вида (7): $A + B + C = A_0 + B_0 + C_0 = 1$ и $A + B + D = A_0 + B_0 + D_0 = 1$. Выразим из них концентрации реагентов B и D через концентрации A и C (выберем их независимыми), подставим в (1.3)–(1.4) и получим эквивалентную систему уравнений

$$-k_1 A \exp(A^{3/4}) + k_{-1} B \exp(B^{1/2}) + q_0 A_0 - qA = 0, \quad (1.5)$$

$$k_2 B \exp(B^{1/2}) - k_{-2} C D \exp(C^{1/4}) \exp(D^{1/8}) + q_0 C_0 - qC = 0, \quad (1.6)$$

где $B = 1 - A - C$, $D = C$. Решим далее прямую задачу. Для этого проведем серию из $K = 2$ численных экспериментов при произвольных значениях $q = q_0 = 1$ и константах скоростей стадий

$k_1^* = k_{-1}^* = k_1^* = k_{-1}^* = k_2^* = k_{-2}^* = 1$. Выберем с учетом ЛСЗС любые, например, взаимно-обратные (термодинамические) [30, 31], н. у. для этих двух экспериментов: $A_{10} = 1$, $B_{10} = 0$, $C_{10} = 0$, $D_{10} = 0$ и $A_{20} = 0$, $B_{20} = 0$, $C_{20} = 1$, $D_{20} = 1$. Вычислим соответствующие стационарные концентрации независимых реагентов $(A_1, C_1) = (0.5112, 0.2222)$, $(A_2, C_2) = (0.2341, 0.4466)$ и примем их за экспериментальные данные. Подставим их в (1.5)–(1.6) и получим систему линейных по константам скоростей стадий алгебраических уравнений вида (8):

$$-k_1 A_1 \exp(A_1^{3/4}) + k_{-1} (1 - A_1 - C_1) \times \exp(1 - A_1 - C_1)^{1/2} + q_0 A_{10} - qA_1 = 0, \quad (1.7)$$

$$k_2 (1 - A_1 - C_1) \exp(1 - A_1 - C_1)^{1/2} - k_{-2} C_1^2 \times \exp(C_1^{3/8}) + q_0 C_{10} - qC_1 = 0, \quad (1.8)$$

$$-k_1 A_2 \exp(A_2^{3/4}) + k_{-1} (1 - A_2 - C_2) \times \exp(1 - A_2 - C_2)^{1/2} + q_0 A_{20} - qA_2 = 0, \quad (1.9)$$

$$k_2 (1 - A_2 - C_2) \exp(1 - A_2 - C_2)^{1/2} - k_{-2} C_2^2 \times \exp(C_2^{3/8}) + q_0 C_{20} - qC_2 = 0. \quad (1.10)$$

Решения этой системы по формулам (9) с использованием (10) приведены в табл. 1. Из табл. 1 следует, что для степенных функций неидеальности решениями ОЗ с учетом 20% ошибок измерений являются интервалы $k_1 \in [0.8563, 1.0001]$, $k_{-1} \in [1.0001, 1.2498]$, $k_2 \in [0.6333, 0.9999]$, $k_{-2} \in [0.6070, 0.9998]$. Как видно, найденные оценки согласуются с “истинными” значениями искомого констант, т.е. достаточно точны.

Для проверки устойчивости метода испытывались “жесткие” значения констант скоростей,

Таблица 1. Зависимость решений обратной задачи для реакции (II) со степенными функциями неидеальности (1.2) от уровня ошибок измерений S

$S, \%$	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	R
0	1.0001	1.0001	0.9999	0.9998	0.0063
1	0.9896	1.0101	0.9732	0.9718	1.0372
2	0.9796	1.0203	0.9478	0.9450	2.0276
3	0.9699	1.0308	0.9236	0.9193	2.9790
4	0.9605	1.0414	0.9004	0.8948	3.8942
5	0.9516	1.0523	0.8783	0.8712	4.7758
10	0.9118	1.1107	0.7805	0.7667	8.7551
15	0.8802	1.1761	0.7003	0.6801	12.1853
20	0.8563	1.2498	0.6333	0.6070	15.2465

что часто встречается на практике. Так, для $k_1^* = 1000$, $k_{-1}^* = 0.1$, $k_{+2}^* = 1$, $k_{-2}^* = 10$ решениями ОЗ с учетом 20% ошибок измерений являются интервалы $k_1 \in [899.73.3, 1000.3]$, $k_{-1} \in [0.1002, 0.1218]$, $k_2 \in [0.3545, 1.0000]$, $k_{-2} \in [4.2379, 10.0000]$. Следовательно, и эти оценки находятся в хорошем согласии с “истинными” значениями искомого констант.

Пример 2. Пусть реакция (II) протекает по логарифмическому КЗ-2 вида (5):

$$f_A = \ln A, f_B = \ln B, f_C = \ln C, f_D = \ln D. \quad (2.1)$$

Тогда система вида (1.7)–(1.10) запишется

$$-k_1 A_1^2 + k_{-1} (1 - A_1 - C_1)^2 + q_0 A_{10} - qA_1 = 0, \quad (2.2)$$

$$k_2 (1 - A_1 - C_1)^2 - k_{-2} C_1^4 + q_0 C_{10} - qC_1 = 0, \quad (2.3)$$

$$-k_1 A_2^2 + k_{-1} (1 - A_2 - C_2)^2 + q_0 A_{20} - qA_2 = 0, \quad (2.4)$$

$$k_2 (1 - A_2 - C_2)^2 - k_{-2} C_2^4 + q_0 C_{20} - qC_2 = 0. \quad (2.5)$$

Выберем те же н. у., что и в примере 1, вычислим стационарные концентрации независимых реагентов $(A_1, C_1) = (0.6511, 0.0750)$, $(A_2, C_2) = (0.0438, 0.7422)$ и примем их за экспериментальные данные. Решения этой системы приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что для логарифмических функций неидеальности решения ОЗ с учетом 20% ошибок измерений заключены в интервалах $k_1 \in [0.5965, 1.0000]$, $k_{-1} \in [1.0001, 1.4092]$, $k_2 \in [0.7583, 1.0000]$, $k_{-2} \in [0.3237, 0.9999]$. Найденные оценки тоже достаточно точные, но немного хуже, чем в примере 1.

Для “жестких” значений констант скоростей, например, $k_1^* = 1000$, $k_{-1}^* = 0.1$, $k_{+2}^* = 1$, $k_{-2}^* = 10$, решениями ОЗ с учетом 20% ошибок измерений были получены интервалы $k_1 \in [717.8854,$

Таблица 2. Зависимость решений обратной задачи для реакции (II) с логарифмическими функциями неидеальности (2.1) от уровня ошибок измерений S

$S, \%$	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	R
0	1.0000	1.0001	1.0000	0.9999	0.0025
1	0.9721	1.0175	0.9857	0.9486	1.5681
2	0.9452	1.0351	0.9716	0.8996	3.0735
3	0.9193	1.0530	0.9578	0.8530	4.5214
4	0.8943	1.0713	0.9443	0.8086	5.9149
5	0.8702	1.0898	0.9310	0.7664	7.2574
10	0.7619	1.1874	0.8681	0.5830	13.3025
15	0.6716	1.2935	0.8108	0.4383	18.4624
20	0.5965	1.4092	0.7583	0.3237	22.9963

Таблица 3. Зависимость решений обратной задачи для реакции (II) со смешанными функциями неидеальности (3.1) от уровня ошибок измерений S

$S, \%$	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	R
0	1.0004	1.0006	0.9993	0.9988	0.0397
1	0.9852	1.0122	0.9921	0.9653	1.0109
2	0.9704	1.0245	0.9857	0.9333	1.9577
3	0.9560	1.0376	0.9801	0.9026	2.8750
4	0.9421	1.0514	0.9753	0.8732	3.7656
5	0.9285	1.0661	0.9712	0.8450	4.6327
10	0.8664	1.1539	0.9618	0.7194	8.7228
15	0.8139	1.2739	0.9707	0.6149	12.7186
20	0.7713	1.4428	0.9991	0.5265	17.1869

Таблица 4. Зависимость решений обратной задачи для реакции (II), протекающей по идеальному закону действующих масс от уровня ошибок измерений S

$S, \%$	k_1	k_{-1}	k_2	k_{-2}	R
0	2.2717	2.5155	2.5823	5.0840	120.1471
1	2.2464	2.5698	2.5668	4.9152	116.7315
2	2.2219	2.6266	2.5537	4.7541	113.5950
3	2.1981	2.6862	2.5426	4.6001	110.7329
4	2.1751	2.7486	2.5337	4.4527	108.1425
5	2.1529	2.8142	2.5268	4.3114	105.8225
10	2.0539	3.1983	2.5222	3.6858	98.3419
15	1.9763	3.7096	2.5669	3.1676	98.2628
20	1.9251	4.4228	2.6653	2.7292	107.0468

998.8193], $k_{-1} \in [0.0999, 0.1248]$, $k_2 \in [0.6404, 1.0001]$, $k_{-2} \in [4.1832, 10.0002]$, которые также согласуются с “истинными” значениями искомых констант, но хуже, чем в примере 1.

Пример 3. Пусть реакция (II) протекает по более сложному КЗ-3, учитывающему взаимное влияние реагентов с функциями неидеальности вида (7):

$$f_A = AB, f_B = AC, f_C = CB, f_D = DA. \quad (3.1)$$

Тогда система вида (1.7)–(1.10) запишется

$$-k_1 A_1 \exp(1 - C_1) + k_{-1}(1 - A_1 - C_1) \times \exp(A_1 + C_1) + q_0 A_{10} - q A_1 = 0, \quad (3.2)$$

$$k_2(1 - A_1 - C_1) \exp(A_1 + C_1) - k_{-2} C_1^2 \times \exp(1 + C_1) + q_0 C_{10} - q C_1 = 0, \quad (3.3)$$

$$-k_1 A_2 \exp(1 - C_2) + k_{-1}(1 - A_2 - C_2) \times \exp(A_2 + C_2) + q_0 A_{20} - q A_2 = 0, \quad (3.4)$$

$$k_2(1 - A_2 - C_2) \exp(A_2 + C_2) - k_{-2} C_2^2 \times \exp(1 + C_2) + q_0 C_{20} - q C_2 = 0. \quad (3.5)$$

Выберем те же н. у., что и в предыдущих примерах, вычислим стационарные концентрации независимых реагентов $(A_1, C_1) = (0.4919, 0.2659)$, $(A_2, C_2) = (0.2197, 0.4945)$, примем их за экспериментальные данные и решим эту систему (табл. 3).

Из табл. 3 следует, что для смешанных функций неидеальности решения ОЗ с учетом 20% ошибок измерений находятся в интервалах $k_1 \in [0.7713, 1.0004]$, $k_{-1} \in [1.0006, 1.4428]$, $k_2 \in [0.9618, 0.9993]$, $k_{-2} \in [0.5265, 0.9988]$. Найденные оценки тоже достаточно точные, однако хуже, чем в примере 1, но лучше, чем в примере 2.

Для “жестких” значений констант скоростей,

например, $k_1^* = 1000$, $k_{-1}^* = 0.1$, $k_{+2}^* = 1$, $k_{-2}^* = 10$, решениями ОЗ с учетом 20% ошибок измерений были получены интервалы $k_1 \in [829.8772, 998.7673]$, $k_{-1} \in [0.0946, 0.0989]$, $k_2 \in [0.5560, 1.0000]$, $k_{-2} \in [5.3090, 10.0000]$. Эти интервалы согласуются с “истинными” значениями искомых констант.

Сравним решения ОЗ в предположении протекания реакции (II) по идеальному ЗДМ, рассчитанные по этим же экспериментальным данным (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что при использовании идеального ЗДМ решениями ОЗ с учетом 20% ошибок измерений являются интервалы $k_1 \in [1.9251, 2.2717]$, $k_{-1} \in [2.5155, 2.5155]$, $k_2 \in [2.5222, 2.6653]$, $k_{-2} \in [2.7292, 2.7292]$, которые не согласуются с “истинными” значениями констант и даже не включают их.

Следовательно, применение КЗ со степенными функциями неидеальности позволяет получить наиболее точные оценки констант скоростей реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приведен метод решения обратной задачи химической кинетики по стационарным экспериментальным данным, позволяющий определять значения констант скоростей химических реакций, протекающих по “неидеальным” кинетическим законам вида Марселина–Де Донде. Рассмотрены примеры, показывающие, что точность оценок констант скоростей химической реакции зависит от параметров “неидеальных” кинетических законов и уровня ошибок измерений экспериментальных данных, снятых в безградиентном реакторе. Установлено, что метод сохраняет хорошую устойчивость и точность решения обратной задачи с учетом неидеальности для уровня ошибок до 10–20%. При использовании идеального закона действующих масс точность решения обратной задачи значительно снижается и может стать неприемлемой.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983.
2. Погорелов А.Г. Обратные задачи нестационарной химической кинетики: Системный подход. Москва: Наука, 1988.
3. Морозов В.А., Гребенников А.И. Методы решения некорректно поставленных задач: алгоритмический аспект. Москва: Изд-во МГУ, 1992.
4. Денисов А.М. Введение в теорию обратных задач. Москва: Изд-во МГУ, 1994.
5. Исмагилова А.С., Спивак С.И. Обратные задачи химической кинетики. Saarbrücken: Lap Lambert Academic Publishing, 2013.
6. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 10. С. 9. DOI: 10.7868/s0207401x1610006x.
7. Кольцов Н.И. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 6. С. 783.
8. Кольцов Н.И. // Теор. основы хим. технол. 2020. Т. 54. № 5. С. 592. <https://doi.org/10.31857/S0040357120050115>
9. Marcelin R. // Ann. Phys. 1915. V. 3. № 9. P. 120.
10. Де Донде Т., Ван Руссельберг П. Термодинамическая теория сродства. Москва: Металлургия, 1984.
11. Van Rysselberghe P. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 3. P. 640.
12. Пригожин И., Дефей П. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
13. Feinberg M. // Arch. Rat. Mech. Anal. 1972. V. 46. № 1. P. 1.
14. Horn F., Jackson R. // Arch. Rat. Mech. Anal. 1972. V. 13. № 7. P. 1024.
15. Bykov V.I., Gorban A.N., Dimitrov V.I. // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 12. № 1. P. 19.
16. Bykov V.I., Gorban A.N., Yablonskii G.S. // React. Kinet. Catal. Lett. 1982. V. 20. № 3–4, P. 261.
17. Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 5. С. 1239.
18. Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука, 1986.
19. Быков В.И., Иванова А.Н. // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 1. С. 73.
20. Gorban A.N., Kolokoltsov V.N. // Math. Model. Natural Phenom. 2015. V. 10. № 5. С. 16.
21. Снаговский Ю.С. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 1. С. 189.
22. Зыскин А.Г., Снаговский Ю.С., Слинко М.Г. // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 4. С. 1031.
23. Zyskin A.G., Snagovskii Yu.S., Slinko M.G. // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. V. 17. № 34. P. 257.
24. Товбин Ю.К., Черкасов А.В. // Теор. и эксперим. химия. 1984. Т. 20. № 4. С. 507.
25. Варфоломеев С.Д., Семенова Н.А., Быков В.И., Цыбенова С.Б. // Докл. Акад. наук. 2019. Т. 484. № 4. С. 441. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524844441-446>
26. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 4. С. 23. <https://doi.org/10.1134/S0207401X19040046>
27. Branco P.D., Yablonsky G., Marin G.B., Constaes D. // Chem. Eng. Sci. 2018. V. 184. P. 25.
28. Yablonsky G.S., Branco P.D., Marin G.B., Constaes D. // Chem. Eng. Sci. 2019. V. 196. P. 384. DOI. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018/11.010>
29. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 756. <https://doi.org/10.1134/S045388119060042>
30. Кольцов Н.И. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 482. <https://doi.org/10.31857/S045388112003017X>

Solution of the Inverse Problem by Stationary Data for Chemical Reactions with Non Ideal Kinetics

N. I. Kol'tsov*

¹*Faculty of Chemistry and Pharmaceutics, Ul'yanov Chuvash State University, Cheboksary, 428015 Russia*

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

A method has been developed for solving the inverse problem of chemical kinetics from stationary data for chemical reactions proceeding according to non ideal kinetic laws in an isothermal gradientless reactor. Examples estimation of the rates constants reaction stages for different from the law of action masses kinetic laws of the form Marceline—De Donde are given. The results obtained expand the understanding of the possibility of solving the inverse problem chemical kinetics by stationary data taking into account the influence of non ideal factors.

Keywords: chemical reactions, stationary experiments, non ideal kinetics, inverse problem, rate constants, gradientless reactor