

РЕЛАКСАЦИЯ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С КИНЕТИКОЙ МАРСЕЛИНА-ДЕ ДОНДЕ

Н.И. Кольцов

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, Московский пр., 15, Чебоксары, Российская Федерация, 428015

E-mail: koltsovni@mail.ru

Кинетика химических реакций в реальных условиях описывается законом Марселина-Де Донде (МДД), который является обобщением закона действующих масс (ЗДМ) и выражает зависимость скорости элементарной реакции через химические потенциалы реагентов. ЗДМ достаточно хорошо описывает кинетические закономерности реакции только в идеальных условиях при небольших концентрациях реагентов. Скорость реакции, рассчитанная по обобщенному кинетическому закону МДД, справедлива при любых концентрациях реагентов и, следовательно, является более информативной и объективной характеристикой, чем скорость реакции рассчитанная по ЗДМ. В данной статье исследованы закономерности релаксационных процессов одностадийных бимолекулярных химических реакций, протекающих в закрытом изотермическом реакторе идеального смешения с кинетикой МДД. Исследования проведены для случая, когда функции неидеальности реагентов (вид которых, как правило, не известен) линейно зависят от концентраций реагентов. Неидеальность предполагает, что участники реакции могут оказывать искажающее влияние на концентрации каждого реагента с различной интенсивностью. Введено понятие уровней неидеальности (нулевая, одноуровневая, многоуровневая), которые характеризуют интенсивность взаимного влияния реагентов. Уровни неидеальности отличаются комбинациями значений и знаков коэффициентов функций неидеальности (положительные – усиление интенсивности, отрицательные – ослабление). Нулевая неидеальность означает, что взаимное влияние реагентов отсутствует и кинетика реакции описывается ЗДМ. Многоуровневая неидеальность подразумевает наиболее сложное взаимодействие реагентов. Для разных уровней неидеальности установлены соотношения для расчета линейного и нелинейного времени релаксации. Показано, что эти соотношения могут быть использованы для решения обратной задачи химической кинетики, связанной с определением адекватного механизма и констант скоростей реакции. Обнаружены новые кинетические эффекты – изменения скорости реакции при варьировании уровней неидеальности реагентов. Обсуждена возможность применения этих эффектов для интенсификации химико-технологических процессов.

Ключевые слова: химические реакции, линейное и нелинейное времена релаксации, кинетика Марселина-Де Донде, обратная задача

RELAXATION OF BIMOLECULAR CHEMICAL REACTIONS WITH MARCELINE-DE DONDE KINETICS

N.I. Kol'tsov

Department of Physical Chemistry and Macromolecular Compounds, Chuvash State University named after I.N. Ulyanov, Moskovskiy ave., 15, Cheboksary, Russia, 428015

E-mail: koltsovni@mail.ru

The kinetics of chemical reactions under real conditions is described by the Marcelin-De Donde (MDD) law, which is a generalization of the mass action law (MAL) and expresses the dependence of the rate of an elementary reaction through the chemical potentials of the reagents.

MAL describes the kinetic laws of the reaction quite well only under ideal conditions and at low concentrations of reagents. The reaction rate calculated using the generalized kinetic law of the MDD is valid for any concentrations of reagents and, therefore, is a more informative and objective characteristic than the reaction rate calculated using the MAL. This article examines the patterns of relaxation processes of one-stage bimolecular chemical reactions occurring in a closed isothermal ideal mixing reactor with MDD kinetics. Research was carried out for the case when nonideality functions of the reagents (the type of which, as a rule, is unknown) depend linearly on the concentrations of the reagents. Non-ideality suggests that the participants in the reaction can have a distorting effect on the concentrations of each reactant with different intensities. The concept of levels of non-ideality (zero, single-level, multi-level) has been introduced, which characterize the intensity of the mutual influence of the reagents. The levels of non-ideality differ in combinations of values and signs of the coefficients of the non-ideality functions (positive – increased intensity, negative – weakened). Zero nonideality means that there is no mutual influence of the reactants and the reaction kinetics is described by the MAL. Multilevel nonideality implies the most complex interaction of reagents. For different levels of nonideality, relations are established for calculating linear and nonlinear relaxation times. It is shown that these ratios can be used to solve the inverse problem of chemical kinetics associated with determining an adequate mechanism and reaction rate constants. New kinetic effects were discovered – changes in the reaction rate when varying the levels of non-ideality of reagents. The possibility of using these effects to intensify chemical technological processes is discussed.

Keywords: chemical reactions, linear and nonlinear relaxation times, Marcelin-De Donde kinetics, inverse problem, closed system

Для цитирования:

Кольцов Н.И. Релаксация бимолекулярных химических реакций с кинетикой Марселина-Де Донде. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 3. С. 16–24. DOI: 10.6060/rcj.2024683.3.

For citation:

Kol'tsov N.I. Relaxation of bimolecular chemical reactions with Marceline-De Donde kinetics. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 3. P. 16–24. DOI: 10.6060/rcj.2024683.3.

ВВЕДЕНИЕ

Кинетические законы (КЗ) являются базовыми постулатами химической кинетики и основой математических моделей химических реакций. Простейший КЗ закон действующих масс (ЗДМ) выражает прямую пропорциональность скорости необратимой элементарной реакции произведению концентраций исходных реагентов при постоянстве температуры. Этот закон достаточно хорошо описывает кинетические закономерности реакции в так называемых идеальных условиях, когда реакция протекает изотермически при небольших концентрациях реагентов [1, 2]. Динамика химической реакции связана с видом КЗ и характеризуется координатами равновесия и релаксационными характеристиками. Вблизи равновесия (в его малой окрестности) химическая система подобна линейной и характеризуется линейным временем релаксации (темпом, т.е. временем уменьшения отклонения от равновесия в e -раз). Вдали от равновесия (от начала реакции до достижения любой окрестности

равновесия) проявляются нелинейные свойства реакции, которые характеризуются нелинейными временами релаксации, отражающими времена достижения различных по малости окрестностей равновесия (длительность реакции). Релаксация химических реакций в рамках идеальной кинетики ЗДМ исследована в [3–8], где получены оценки линейных и нелинейных времен релаксации и приведены примеры их практического применения для исследования конкретных химических реакций.

Для учета неидеальности реакционной среды используется КЗ Марселина-Де Донде (МДД), сформулированный и исследованный в [9–12]. В работе [13] изучено влияние неоднородности катализатора на релаксацию скорости реакции, а авторами [14] рассмотрены особенности кинетики химических процессов в биологии. КЗ МДД выражает зависимость скорость элементарной необратимой реакции от термодинамических характеристик – произведения химических потенциалов исходных реагентов, которые выражаются через концентрации реагентов и функции их неидеальности (поправки

на неидеальность). В частном случае КЗ МДД совпадает с ЗДМ. Релаксация химических реакций, протекающих с отклонениями от ЗДМ по КЗ с различным видом функций неидеальности, изучалась в [15–18]. Целью данной работы является исследование релаксационных процессов одностадийных бимолекулярных реакций, протекающих в закрытой изотермической системе по КЗ МДД, в зависимости от вида химических потенциалов реагентов с учетом их возможного взаимного влияния.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одностадийные бимолекулярные реакции описываются схемами $2A \leftrightarrow B$, $2A \leftrightarrow 2B$, $A + B \leftrightarrow C$, $A + B \leftrightarrow 2C$, $A + B \leftrightarrow 2B$ и $A + B \leftrightarrow C + D$, где A, B, C, D – реагенты (схемы $2A \leftrightarrow B$ и $2B \leftrightarrow A$, а также $A + B \leftrightarrow 2B$ и $A + B \leftrightarrow 2A$ считаются эквивалентными). К реакциям, протекающим по этим схемам, относятся, например, реакции димеризации, изомеризации, гидрирования, этерификации и гидролиза углеводов и их производных [19, 20].

Сравним динамические характеристики (устойчивость равновесий, времена релаксации и др.) реакций, протекающих по перечисленным выше схемам, на примере реакции $2A \leftrightarrow B$. Кинетика этой реакции в закрытом изотермическом реакторе идеального смешения описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений [12]:

$$A' = -2r_+ + 2r_-, B' = r_+ - r_-, \quad (1)$$

здесь: $A = A(t)$, $B = B(t)$ – концентрации реагентов, безразмерные (б/р); t – время, с; r_+ , r_- – скорости стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с. В такой системе при любом КЗ в любой момент времени выполняется стехиометрический закон сохранения (ЗС)

$$A(t) + 2B(t) = 1. \quad (2)$$

Обобщенный КЗ МДД выражает зависимость скорости элементарной реакции через термодинамические функции – химические потенциалы реагентов, зависящие от вида функций их неидеальности (поправок на неидеальность). В частном случае, при нулевых функциях неидеальности, скорость реакции в неидеальных и идеальных условиях совпадают.

Скорости стадий в кинетике МДД выражаются равенствами [14–18]:

$$r_+ = k_+ \exp \mu_A, r_- = k_- \exp \mu_B, \quad (3)$$

где k_+ , k_- – константы скоростей стадий в прямом и обратном направлениях, 1/с; μ_A , μ_B – химические потенциалы реагентов, б/р:

$$\mu_A = 2 \ln A + f_A, \mu_B = \ln B + f_B, \quad (4)$$

здесь $f_A(A, B)$ и $f_B(A, B)$ – функции неидеальности реагентов, б/р.

Обобщенная кинетическая модель (1) с учетом (2)–(4), применяемая в идеальной и неидеальной системах, принимает вид

$$A' = -2k_+ \exp \mu_A + 2k_- \exp \mu_B, B = (1 - A)/2. \quad (5)$$

Равновесия модели (5) определяются решением A_{eq} , B_{eq} уравнения

$$K \equiv k_+/k_- = \exp(\mu_B - \mu_A), \quad (6)$$

которое всегда (не зависимо от вида функций неидеальности реагентов) единственно, т.к. является точкой пересечения константы равновесия K с монотонной функцией разности потенциалов $\exp(\mu_B - \mu_A)$. Равновесие устойчиво (физично) только если $\lambda \equiv \partial A'/\partial A < 0$ [11, 12].

Линейное время релаксации τ описывает динамику реакции вблизи устойчивого равновесия и определяется по формуле [11, 12]:

$$\tau = 1/|\lambda_{eq}|, \quad (7)$$

где $|\lambda_{eq}|$ – модуль собственного числа (с.ч.), вычисленный в равновесии.

Полная длительность реакции (нелинейное время релаксации) τ_ε характеризует динамику системы в целом (вблизи и вдали от равновесия). Это время теоретически бесконечно и его можно определить как время достижения малой ε -окрестности равновесия по любому реагенту. При любом заданном КЗ τ_ε можно рассчитать с помощью соотношения, которое следует из (5), где интеграл берется от $A_{eq} + \varepsilon$ до 1:

$$\tau_\varepsilon = \left| \int dA / [2(k_- \exp \mu_B - k_+ \exp \mu_A)] \right|, \quad (8)$$

Динамика реакции при движении к равновесию зависит от вида неизвестных функций неидеальности. Разлагая их в ряд, в первом приближении, будем считать их линейными по концентрациям реагентов

$$f_A = a_{11}A + a_{12}B; f_B = a_{21}A + a_{22}B, \quad (9)$$

где a_{11} , a_{12} и a_{21} , a_{22} – коэффициенты неидеальности реагентов A и B , умноженные на соответствующие стехиометрические коэффициенты. Для функций (9) потенциалы (4) и уравнение (5) соответственно запишутся

$$\mu_A = 2 \ln A + a_{11}A + a_{12}B, \mu_B = \ln B + a_{21}A + a_{22}B, \quad (10)$$

$$A' = -2k_+ A^2 \exp(a_{11}A + a_{12}B) + 2k_- B \exp(a_{21}A + a_{22}B). \quad (11)$$

Уровни неидеальности реагентов. Под уровнем неидеальности реагентов будем понимать различные комбинации значений и знаков коэффициентов неидеальности, которые отражают уровень

дополнительного (обусловленного именно неидеальностью) взаимного влияния реагентов в неидеальной системе. Положительные значения означают усиливающее влияние, отрицательные – ослабляющее, разного знака – смешанное. Если $a_{11} \neq 0$, $a_{12} \neq 0$, то на потенциал реагента А оказывают дополнительное влияние концентрации обоих реагентов. Если $a_{11} = 0$, $a_{12} \neq 0$, то на потенциал реагента А оказывает дополнительное влияние концентрация только реагента В. Если $a_{11} \neq 0$, $a_{12} = 0$, то на потенциал реагента А оказывает дополнительное влияние концентрация только реагента А. Если $a_{11} = 0$, $a_{12} = 0$, то на потенциал реагента А дополнительного влияния не оказывается ни одним реагентом. Аналогичные утверждения справедливы и для реагента В. Введем следующие уровни неидеальности: нулевая неидеальность ($a_{11} = a_{12} = a_{21} = a_{22} = 0$); одноуровневая неидеальность ($a_{11} = a_{12} = a_{21} = a_{22} \equiv \alpha \neq 0$); двухуровневая неидеальность ($a_{11} = a_{12} \equiv \alpha \neq 0$, $a_{21} = a_{22} \equiv \beta \neq 0$) и т.д.

Нулевая неидеальность (кинетика ЗДМ). В этом случае влияния неидеальности нет и кинетическая модель (11) с учетом ЗС запишется

$$A' = -2k_+A^2 + 2k_-B = -2k_+A^2 - k_-A + k_- \quad (12)$$

Отсюда следует, что равновесие единственно

$$A_{eq} = [(k_-^2 + 8k_+k_-)^{1/2} - k_-]/(4k_+), B_{eq} = 1/2 + [k_- - (k_-^2 + 8k_+k_-)^{1/2}]/(8k_+) \quad (13)$$

и устойчиво, т.к. $\lambda = -4k_+A - k_- < 0$.

Времена релаксации (7), (8) с учетом (13) равны

$$\tau = 1/(4k_+A_{eq} + k_-) = 1/(k_-^2 + 8k_+k_-)^{1/2} \quad (14)$$

$$\tau_\varepsilon \approx |t(A_{eq} + \varepsilon) - t(1)|, \quad (15)$$

где $t(A) \equiv \ln(2k_-B - 2k_+A^2)/(-2A^2)$.

Соотношения (13)-(15) позволяют в идеальной системе:

1) решить прямую задачу – рассчитать времена релаксации реакции для заданных констант скоростей стадий и величины ε . Например, при $k_+ = 1$, $k_- = 1$, $\varepsilon = 0,01$ получим $A_{eq} = 0,5$, $B_{eq} = 0,25$, $\tau = 1/3$, $\tau_\varepsilon \approx 1,5971$;

2) решить обратную задачу – оценить константы скоростей стадий по экспериментально измеренным временам релаксации и равновесным концентрациям в зависимости от величины ε , рассматривая равенства (14) и (15) как систему двух уравнений с неизвестными k_+ и k_- . Например, при $\tau \approx 1/3$, $\tau_\varepsilon \approx 1,5971$, $A_{eq} \approx 0,5$, $B_{eq} \approx 0,25$, $\varepsilon = 0,01$ эта система принимает вид

$$k_-^2 + 8k_+k_- = 1/\tau^2,$$

$\ln[(2k_-B_{eq} - A_{eq}^2 - 2A_{eq}^2\varepsilon)/(2k_-B_{eq} - 2A_{eq}^2)]/(2A_{eq}^2) = \tau_\varepsilon$ и ее решение дает $k_+ \approx 0,63$, $k_- \approx 1,40$. Для повышения точности оценок нужно выбрать меньшее значение ε и рассчитать с помощью (15) соответствующее τ_ε (или измерить его экспериментально). Так, при $\tau_\varepsilon \approx 2$ (соответствует $\varepsilon \approx 0,005$) получим $k_+ \approx 0,71$, $k_- \approx 1,29$, а при $\tau_\varepsilon \approx 3$ (соответствует $\varepsilon \approx 0,001$) найдем $k_+ \approx 0,84$, $k_- \approx 1,14$ и т.д. Как видно, по мере приближения к равновесию, значения констант все точнее стремятся к «истинным» $k_+ \rightarrow 1$, $k_- \rightarrow 1$.

Ненулевая неидеальность (кинетика МДД). В этом случае некоторые (или все) коэффициенты неидеальности реагентов отличны от нуля, а уравнение неидеального равновесия принимает вид

$$k_+A_{eq}^{*2} \exp(a_{11}A_{eq}^* + a_{12}B_{eq}^*) = k_-B_{eq}^* \exp(a_{21}A_{eq}^* + a_{22}B_{eq}^*). \quad (16)$$

где A_{eq}^* , B_{eq}^* – координаты неидеального равновесия. Здесь и далее неидеальные величины обозначены звездочкой (*). Из (16) следует, что неидеальное и идеальное равновесия совпадают, если и только если

$$a_{21} = a_{11} \equiv \alpha, a_{22} = a_{12} \equiv \beta. \quad (17)$$

Иначе, неидеальное равновесие сдвигается относительно идеального.

Детализируем динамику реакции (1) для различных уровней неидеальности с учетом критерия неподвижности равновесия (17).

1) *Одноуровневая неидеальность* ($\alpha = \beta$). В этом случае критерий (17) выполняется и координаты равновесия определяются соотношениями (13).

Линейное время релаксации (7) связано с линейным временем релаксации идеальной системы (14) и значением α соотношением

$$\tau^* = \tau \exp(-\alpha(A_{eq} + 1)/2) = \tau \exp(\gamma_1), \quad (18)$$

где $\gamma_1 \equiv \alpha((k_-^2 + 8k_+k_-)^{1/2} - k_- + 4k_+)/(-8k_+)$. Значит, при $\gamma_1 < 0$ линейное время релаксации уменьшается, а при $\gamma_1 > 0$ увеличивается в $\exp(\gamma_1)$ раз.

Нелинейное время релаксации (8) связано с α соотношением

$$\tau_\varepsilon^* \approx |t(A_{eq} + \varepsilon) - t(1)|, \quad (19)$$

где $t(A) \equiv \ln[-\exp(\alpha(A + B)(2k_+A^2 - 2k_-B))\exp(-\alpha(A + B))]/(-2A^2)$.

В одноуровневой неидеальной системе равенства (18), (19) позволяют:

1) решить прямую задачу – рассчитать времена релаксации реакции для заданных коэффициентов неидеальности, констант скоростей стадий и ε . Например, при $\alpha = 2$, $k_+ = 1$, $k_- = 1$, $\varepsilon = 0,01$ получим

$\tau^* = 0,0744$, $\tau_\varepsilon^* \approx 0,6696$, а при $\alpha = -2$ находим $\tau^* \approx 1,4939$, $\tau_\varepsilon^* \approx 8,0111$;

2) решить обратную задачу – оценить константы скоростей стадий по экспериментально измеренным временам релаксации и равновесным концентрациям в зависимости от α и ε . Например, при $\alpha = 2$, $\tau^* = 0,0744$, $\tau_\varepsilon^* \approx 0,6696$, $A_{eq} \approx 0,5$, $B_{eq} \approx 0,25$, $\varepsilon = 0,01$

решение системы (18), (19) дает $k_+ \approx 0,73$, $k_- \approx 1,27$, а при $\tau_\varepsilon \approx 0,1$ (соответствует $\varepsilon \approx 0,001$) находим $k_+ \approx 0,85$, $k_- \approx 1,15$ и т.д. Как видно, при $\varepsilon \rightarrow 0$, оценки констант стремятся к исходным $k_+ \rightarrow 1$, $k_- \rightarrow 1$.

Динамика изменения концентраций реагентов для отрицательных и положительных значений α и γ_1 при $k_+ = k_- = 1$ и $\varepsilon = 0,01$ показана на рис. 1.

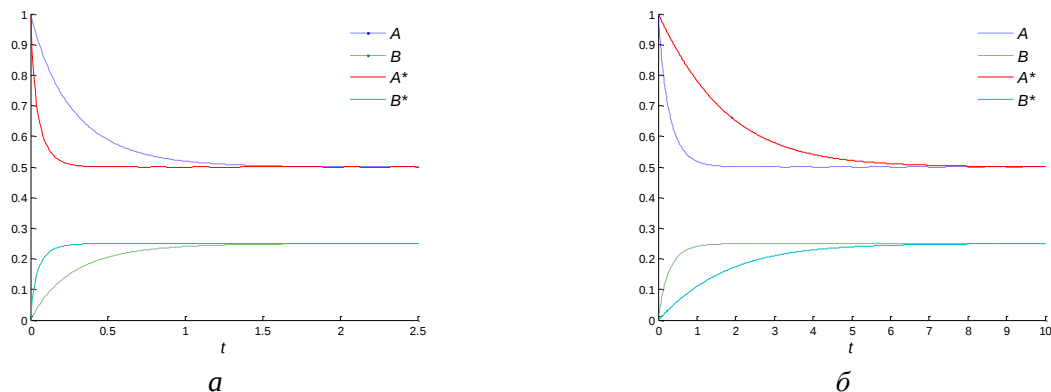


Рис. 1. Динамика реакции $2A \leftrightarrow B$ с кинетикой ЗДМ (A, B) и МДД (A^*, B^*)

при: а) $\alpha = \beta = 2$, $\gamma_1 = -0,8333 < 0$, $\tau^* = 0,0744$, $\tau_\varepsilon^* \approx 0,6696$;

б) $\alpha = \beta = -2$, $\gamma_1 = 0,8333 > 0$, $\tau^* \approx 1,4939$, $\tau_\varepsilon^* \approx 8,0111$

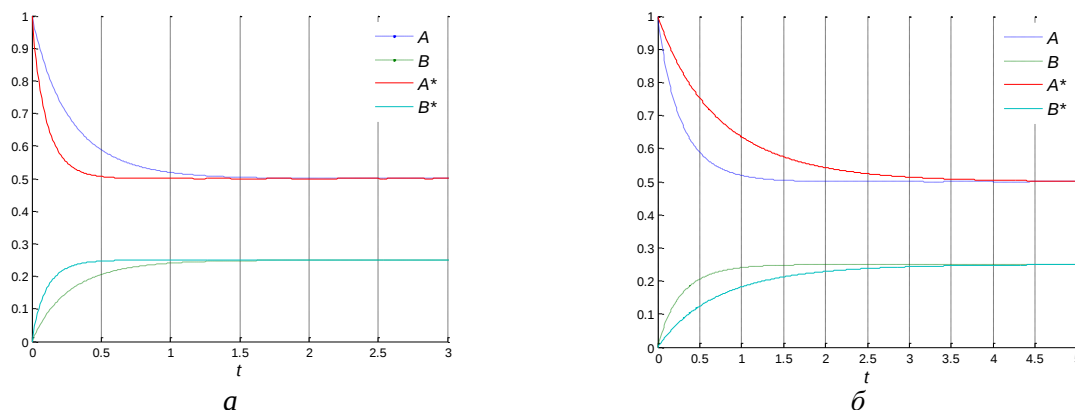


Рис. 2. Динамика реакции $2A \leftrightarrow B$ с кинетикой ЗДМ (A, B) и МДД (A^*, B^*) при: а) $\alpha = 1$, $\beta = 2$, $\gamma_2 = -1 < 0$, $\tau^* = 0,1243$,

$\tau_\varepsilon^* \approx 1,2689$; б) $\alpha = -1$, $\beta = -2$, $\gamma_2 = 1 > 0$, $\tau^* \approx 0,9061$, $\tau_\varepsilon^* \approx 4,2051$

2) *Двухуровневая неидеальность* ($\alpha \neq \beta$). Коэффициенты неидеальности реагентов удовлетворяют условиям (17), тогда координаты равновесия не изменяются по сравнению с координатами равновесия для реакции с кинетикой ЗДМ и определяются соотношениями (13).

Линейное время релаксации (7) определяется равенствами

$$\tau^* = \tau \exp(-\alpha A_{eq} - \beta B_{eq}) = \tau \exp(\gamma_2), \quad (20)$$

где $\gamma_2 \equiv [2\alpha(k_- - 1/\tau) - \beta(4k_+ + k_- - 1/\tau)]/(8k_+)$. Значит, при $\gamma_2 < 0$ линейное время релаксации уменьшается, а при $\gamma_2 > 0$ увеличивается в $\exp(\gamma_2)$ раз.

Нелинейное время релаксации (8) соответственно равно

$$\tau_\varepsilon \approx |t(A_{eq} + \varepsilon) - t(1)|, \quad (21)$$

где $t(A) \equiv \ln[-\exp(\alpha A + \beta B)(2k_+ A^2 - 2k_- B)] \exp(-\alpha A - \beta B)/(-2A^2)$. Формулы (20), (21) с учетом (13) позволяют решать прямую и обратную задачу в двухуровневой неидеальной системе. Динамика реакции для разных значений α , β и γ_2 при $k_+ = k_- = 1$, $\varepsilon = 0,01$ показана на рис. 2.

3) *Многоуровневая (четырёхуровневая) неидеальность*. Коэффициенты неидеальности реа-

гентов произвольные, т.е. условия (17) не выполняются. Тогда координаты равновесия изменяются по сравнению с ЗДМ $A^*_{eq} \neq A_{eq}$, $B^*_{eq} \neq B_{eq}$, но не определяются аналитически.

Линейное время релаксации (7) описывается соотношением

$$\tau^* = 1/|\gamma_3|, \quad (22)$$

где $\gamma_3 \equiv -k_+A^*_{eq}[4 + A^*_{eq}(2a_{11} - a_{12})]\varphi + 2k_-[(1 + B^*_{eq}(a_{22} - 2a_{21}))\psi]$; $\varphi \equiv \exp(a_{11}A^*_{eq} + a_{12}B^*_{eq})$; $\psi \equiv \exp(a_{21}A^*_{eq} + a_{22}B^*_{eq})$. В этом случае равновесие сохраняет устойчивость и физичность только при $\gamma_3 < 0$.

Нелинейное время релаксации (8) определяется выражением

$$\tau_\varepsilon \approx |t(A_{eq} + \varepsilon) - t(1)|, \quad (23)$$

где $t(A) \equiv [\ln(-2k_+A^*_{eq}\varphi) + 2k_-B^*_{eq}\psi]/(-2A^*_{eq}\varphi)$. Формулы (22), (23) позволяют решить прямую и обратную задачу в четырехуровневой неидеальной системе. Динамика изменений концентраций реагентов при $k_+ = k_- = 1$, $\varepsilon = 0,01$ показана на рис. 3.

На рис. 3 видно, что в данном случае, в отличие от предыдущих, изменяются не только времена релаксации, но и координаты равновесия. Это означает, что при многоуровневой неидеальности может изменяться и скорость реакции, и равновесные концентрации реагентов.

Анализ динамики остальных бимолекулярных реакций проводился по аналогичной методике. Его результаты приведены в таблице.

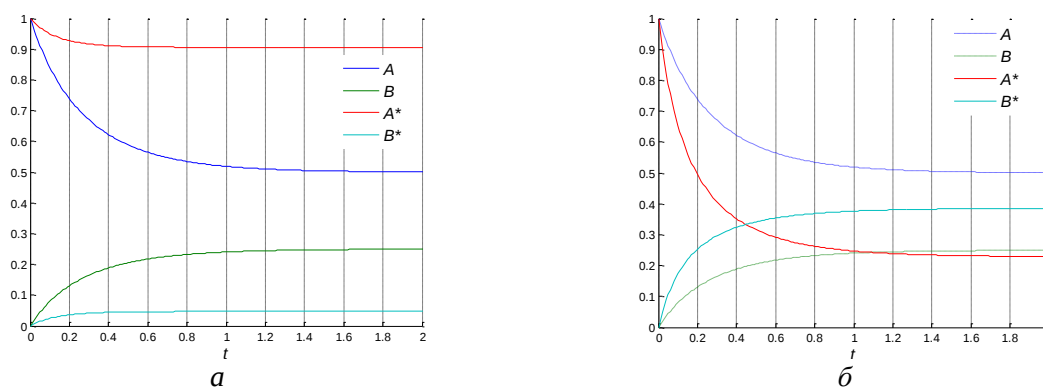


Рис. 3. Динамика реакции $2A \leftrightarrow B$ с кинетикой ЗДМ (A, B) и кинетикой МДД (A^*, B^*) при: а) $a_{11} = -1$; $a_{12} = -2$; $a_{21} = 2$; $a_{22} = 1$, $\tau^* \approx 0,1461$, $\tau^*_\varepsilon \approx 0,7000$ – ускорение реакции; б) $a_{11} = 1$; $a_{12} = 2$; $a_{21} = -1$; $a_{22} = -2$; $\tau^* = 0,3506$, $\tau^*_\varepsilon \approx 1,6287$ – замедление реакции

Таблица

Времена релаксации бимолекулярных реакций по уровням неидеальности

Уровень неидеальности	Линейное время релаксации, τ	Нелинейное время релаксации, $t(A)$
1	2	3
1. Реакция $2A \leftrightarrow B$		
Нулевая ($\alpha = \beta = 0$)	$1/(k_-^2 + 8k_+k_-)^{1/2}$	$\ln(2k_-B - 2k_+A^2)/(-2A^2)$
Одноуровневая ($\alpha = \beta \neq 0$)	$\exp(\gamma_1)/(k_-^2 + 8k_+k_-)^{1/2}$, $\gamma_1 \equiv \alpha((k_-^2 + 8k_+k_-)^{1/2} - k_- + 4k_+)/(-8k_+)$	$\ln[-\exp(\alpha(A+B)(2k_+A^2 - 2k_-B))\exp(-\alpha(A+B))]/(-2A^2)$
Двухуровневая ($\alpha \neq \beta$)	$\tau \exp(\gamma_2)$, $\gamma_2 \equiv [2\alpha(k_- - 1/\tau) - \beta(4k_+ + k_- - 1/\tau)]/(8k_+)$	$\ln[-\exp(\alpha A + \beta B)(2k_+A^2 - 2k_-B)]\exp(-\alpha A - \beta B)/(-2A^2)$
Многоуровневая	$1/ \gamma_3 $, $\gamma_3 \equiv -k_+A[4 + A(2a_{11} - a_{12})]\varphi + 2k_-[(1 + B(a_{22} - 2a_{21}))\psi]$, $\varphi \equiv \exp(a_{11}A + a_{12}B)$, $\psi \equiv \exp(a_{21}A + a_{22}B)$	$[\ln(-2k_+A^2\varphi) + 2k_-B\psi]/(-2A^2\varphi)$
2. Реакция $2A \leftrightarrow 2B$		
Нулевая ($\alpha = \beta = 0$)	$1/[4(k_+A_{eq} + k_-B_{eq})] = 1/(4k_+^{1/2}k_-^{1/2})$	$\ln(2k_+A^2 - 2k_-B^2)/(-2A^2)$

1	2	3
Одноуровневая ($\alpha = \beta \neq 0$)	$1/4\exp(-\alpha)/(k_+A + k_-B) = \tau \exp(-\alpha)$	$\exp(-\alpha)\ln(k_+A^2 - k_-B^2)/(-2A^2)$
Двухуровневая ($\alpha \neq \beta$)	$\tau \exp(-\gamma), \gamma \equiv \alpha A + \beta B$	$\exp(-\alpha A - \beta B) \times$ $\times [\ln 2 + \ln(-\exp(\alpha A + \beta B))]$ $(k_+A^2 - k_-B^2)/(-2A^2)$
Многоуровневая	$1/\{2k_+A[2 + A(a_{11} - a_{12})]\varphi + 2k_-B[2 + B(a_{22} - a_{21})]\psi\}$	$[\ln(-2k_+A^2\varphi) +$ $2k_-B^2\psi]/(-2A^2\varphi)$
3. Реакция $A + B \leftrightarrow C$		
Нулевая ($\alpha = \beta = \gamma = 0$)	$1/(2k_+A + k_-) = 1/(k_-^2 + 4k_+k_-)^{1/2}$	$\ln(k_-C - k_+A^2)/(-A^2)$
Одноуровневая ($\alpha = \beta = \gamma \neq 0$)	$\exp(-\alpha(A + 1)) /$ $/ [2k_+A + \alpha k_+A^2 + k_-(1 - \alpha + \alpha A)]$	$\exp(-\alpha(A + 1))$ $[\ln[\exp(-\alpha(A + 1))(k_+A^2 +$ $k_-(A - 1))]/(-A^2)$
Трехуровневая ($\alpha \neq \beta \neq \gamma$)	$\exp(-\alpha A - \beta A - \gamma + \gamma A)/[2k_+A + (\alpha + \beta - \gamma)k_+A^2 +$ $k_-(1 - \alpha - \beta + \gamma + \alpha A + \beta A - \gamma A)]$	$\exp(-\alpha A - \beta A - \gamma + \gamma A)$ $[\ln[\exp(-\alpha A - \beta A - \gamma +$ $\gamma A)$ $(k_+A^2 + k_-(A - 1))]/(-A^2)$
Многоуровневая	$1/[2k_+A + k_+A^2(a_{11} + a_{12} - a_{13}) + k_+A^2(a_{11} + a_{12} - a_{13})(a_{21} + a_{22} -$ $a_{23})]\varphi\psi + k_- \theta - k_-C_{eq}(a_{31} + a_{32} - a_{33})\theta], \varphi \equiv \exp(a_{11}A + a_{12}B +$ $a_{13}C);$ $\psi \equiv \exp(a_{21}A + a_{22}B + a_{23}C); \theta \equiv \exp(a_{31}A + a_{32}B + a_{33}C)$	$\ln[(k_+ \varphi\psi A^2 + k_-(1 -$ $A)\theta)]/(-\varphi\psi A^2)$
4. Реакция $A + B \leftrightarrow 2C$		
Нулевая ($\alpha = \beta = \gamma = 0$)	$1/[2(k_+A + k_-)]$	$\ln(-k_+A^2 + k_- - k_-A)/(-A^2)$
Одноуровневая ($\alpha = \beta = \gamma \neq 0$)	$\exp(-2\alpha)/[2(k_+A + k_-)]$	$\ln(-\exp(2\alpha)(k_+A^2 - 2k_- + 2$ $k_-A))/[(-A^2) \exp(-2\alpha)]$
Трехуровневая ($\alpha \neq \beta \neq \gamma$)	$\exp(-\alpha A - \beta A - 2\gamma + 2\gamma A)/(2k_+A + k_+A^2\alpha + k_+A^2\beta - 2k_+A^2\gamma + 2$ $k_- - 2k_- \alpha - 2k_- \beta + 4k_- \gamma + 2k_- \alpha A + 2k_- \beta A - 4k_- \gamma A)$	$\times \ln(-\exp(\alpha A + \beta A + 2\gamma -$ $2\gamma A) \times (k_+A^2 - 2k_- + 2k_-A))$ $/ [(-A^2) \exp(-\alpha A - \beta A - 2\gamma$ $+ 2\gamma A)]$
Многоуровневая	$1/(2k_+A\exp(a_{11}A + a_{12}A + 2a_{13}(1 - A)) + a_{21}A + a_{22}A + 2a_{23}(1 -$ $A)) + k_+A^2\exp(a_{11}A + a_{12}A + 2a_{13}(1 - A)) + (a_{21}A + a_{22}A + 2a_{23}(1 -$ $A))a_{11} + k_+A^2\exp(a_{11}A + a_{12}A + 2a_{13}(1 - A)) + (a_{21}A + a_{22}A + 2a_{23}(1 -$ $A))a_{12} - 2k_+A^2\exp(a_{11}A + a_{12}A + 2a_{13}(1 - A)) + (a_{21}A + a_{22}A + 2a_{23}(1 -$ $A))a_{13} + k_+A^2\exp(a_{11}A + a_{12}A + 2a_{13}(1 - A)) + (a_{21}A + a_{22}A + 2a_{23}(1 -$ $A))a_{21} + k_+A^2\exp(a_{11}A + a_{12}A + 2a_{13}(1 - A)) + (a_{21}A + a_{22}A + 2a_{23}(1 -$ $A))a_{22} - 2k_+A^2\exp(a_{11}A + a_{12}A + 2a_{13}(1 - A)) + (a_{21}A + a_{22}A + 2a_{23}(1 -$ $A))a_{23} + 2k_- \exp(a_{31}A + a_{32}A + 2a_{33}(1 - A))a_{31} -$ $2k_- \exp(a_{31}A + a_{32}A + 2a_{33}(1 - A))a_{32} + 4k_- \exp(a_{31}A + a_{32}A +$ $2a_{33}(1 - A))a_{33} + 2k_- \exp(a_{31}A + a_{32}A + 2a_{33}(1 - A))a_{31}A +$ $2k_- \exp(a_{31}A + a_{32}A + 2a_{33}(1 - A))a_{32}A - 4k_- \exp(a_{31}A + a_{32}A +$ $2a_{33}(1 - A))a_{33}A)$	$\ln(-k_+A^2 \exp(a_{11}A + a_{12}A +$ $2a_{13}(1 - A)) \exp(a_{21}A +$ $a_{22}A + 2a_{23}(1 - A)) + 2k_-(1 -$ $A) \exp(a_{31}A + a_{32}A +$ $2a_{33}(1 -$ $A))) / [(-A^2) \exp(a_{11}A + a_{12}A +$ $2a_{13}(1 - A)) \exp(a_{21}A +$ $a_{22}A + 2a_{23}(1 - A))]$
5. Реакция $A + B \leftrightarrow 2B$		

Продолжение таблицы

1	2	3
Нулевая ($\alpha = \beta = \gamma = 0$)	$1/(k_+ - 2k_+A + 2k_-B)$	$\ln((-1 + A)(k_+A - k_- + k_-A))/[A(-1 + A)]$
Одноуровневая ($\alpha = \beta = \gamma \neq 0$)	$\exp(-2\alpha)/(k_+ - 2k_+A + 2k_-B)$	$\ln(\exp(2\alpha)(-1 + A)(k_+A - k_- + k_-A))/[A(-1 + A)\exp(-2\alpha)]$
Трехуровневая ($\alpha \neq \beta \neq \gamma$)	$-\exp(-2\alpha A - 2\beta + 2\beta A) / (-k_+ + 2k_+A - 2k_+A\alpha + 2k_+A\beta + 2k_+A^2\alpha - 2k_+A^2\beta - 2k_- + 2k_-A + 2k_- \alpha - 2k_- \beta - 4k_- \alpha A + 4k_- \beta A + 2k_-A^2\alpha - 2k_-A^2\beta)$	$\ln(\exp(2\alpha A + 2\beta - 2\beta A)(-1 + A)(k_+A - k_- + k_-A)) / A(-1 + A)\exp(-2\alpha A - 2\beta + 2\beta A)$
Многоуровневая	$-1/[-k_+(1 - A)\exp(a_{11}A + a_{12}(1 - A))\exp(a_{21}A + a_{22}(1 - A)) + k_+A\exp(a_{11}A + a_{12}(1 - A))\exp(a_{21}A + a_{22}(1 - A)) - k_+A(1 - A)(a_{11} - a_{12})\exp(a_{11}A + a_{12}(1 - A))\exp(a_{21}A + a_{22}(1 - A)) - k_+A(1 - A)\exp(a_{11}A + a_{12}(1 - A))(a_{21} - a_{22})\exp(a_{21}A + a_{22}(1 - A)) - 2k_-(1 - A)\exp(a_{21}A + a_{22}(1 - A))^2 + 2k_-(1 - A)^2\exp(a_{21}A + a_{22}(1 - A))^2(a_{21} - a_{22})]$	$-\ln(-k_+A(1 - A)\exp(a_{11}A + a_{12}(1 - A))\exp(a_{21}A + a_{22}(1 - A)) + k_-(1 - A)^2\exp(a_{21}A + a_{22}(1 - A))^2) / [A(1 - A)\exp(a_{11}A + a_{12}(1 - A))\exp(a_{21}A + a_{22}(1 - A))]$
6. Реакция $A + B \leftrightarrow C + D$		
Нулевая ($\alpha = \beta = \gamma = \theta = 0$)	$1/(2k_+A + 2k_-C)$	$1/[C(k_+A^2 - k_- + 2k_-A - k_-A^2)]$
Одноуровневая ($\alpha = \beta = \gamma = \theta \neq 0$)	$\exp(-2\alpha)/(2k_+A + 2k_-C)$	$\exp(-2\alpha)/[C(k_+A^2 - k_- + 2k_-A - k_-A^2)]$
Четырехуровневая ($\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \theta$)	$-\exp(-\alpha A - \beta A - \gamma + \gamma A - \theta + \theta A) / (-2k_+A - k_+A^2\alpha - k_+A^2\beta + k_+A^2\gamma + k_+A^2\theta - 2k_- + 2k_-A + k_- \alpha + k_- \beta - k_- \gamma - k_- \theta - 2k_- \alpha A - 2k_- \beta A + 2k_- \gamma A + 2k_- \theta A + k_-A^2\alpha + k_-A^2\beta - k_-A^2\gamma - k_-A^2\theta)$	$\exp(-\alpha A - \beta A - \gamma C - \theta C) / [C(k_+A^2 - k_- + 2k_-A - k_-A^2)]$
Многоуровневая	$-2k_+A\exp(a_{11}A + a_{12}A + a_{13}C + a_{14}C)\exp(a_{21}A + a_{22}A + a_{23}C + a_{24}C) - k_+A^2(a_{11} + a_{12} - a_{13} - a_{14})\exp(a_{11}A + a_{12}A + a_{13}C + a_{14}C)\exp(a_{21}A + a_{22}A + a_{23}C + a_{24}C) - k_+A^2\exp(a_{11}A + a_{12}A + a_{13}C + a_{14}C)(a_{21} + a_{22} - a_{23} - a_{24})\exp(a_{21}A + a_{22}A + a_{23}C + a_{24}C) - 2k_-C\exp(a_{31}A + a_{32}A + a_{33}C + a_{34}C)\exp(a_{41}A + a_{42}A + a_{43}C + a_{44}C) + k_-C^2(a_{31} + a_{32} - a_{33} - a_{34})\exp(a_{31}A + a_{32}A + a_{33}C + a_{34}C)\exp(a_{41}A + a_{42}A + a_{43}C + a_{44}C) + k_-C^2\exp(a_{31}A + a_{32}A + a_{33}C + a_{34}C)(a_{41} + a_{42} - a_{43} - a_{44})\exp(a_{41}A + a_{42}A + a_{43}C + a_{44}C)$	$-\ln(-k_+A^2\exp(a_{11}A + a_{12}A + a_{13}C + a_{14}C)\exp(a_{21}A + a_{22}A + a_{23}C + a_{24}C) + k_-C^2\exp(a_{31}A + a_{32}A + a_{33}C + a_{34}C)\exp(a_{41}A + a_{42}A + a_{43}C + a_{44}C)) / [A^2\exp(a_{11}A + a_{12}A + a_{13}C + a_{14}C)\exp(a_{21}A + a_{22}A + a_{23}C + a_{24}C)]$

Отметим, что модели неидеальной кинетики, в том числе с кинетикой МДД, не должны противоречить термодинамическим ограничениям. Эти ограничения выполнены, если матрица частных производных по концентрациям реагентов для химических потенциалов исследуемых реакций симметрична и неотрицательно определена (все ее главные миноры – неотрицательны) [18-23]. Иначе, неидеальные кинетические модели могут быть не физическими и не пригодными для описания кинетики химических реакций.

ВЫВОДЫ

1. В неидеальных условиях координаты равновесия не изменяются по сравнению с идеальными условиями только при некоторых уровнях

неидеальности реагентов. В общем случае, при произвольной (многоуровневой) неидеальности реагентов, динамика реакции существенно меняется.

2. В неидеальных условиях времена релаксации всегда изменяются в зависимости от коэффициентов неидеальности и констант скоростей стадий. Сопоставление расчетных времен релаксации с данными нестационарных экспериментов позволяет решать обратные задачи химической кинетики по восстановлению значений констант скоростей стадий.

3. В закрытом изотермическом реакторе скорость бимолекулярной химической реакции с кинетикой Марселина-Де Донде и линейными функциями неидеальности реагентов всегда изменяется

по сравнению с кинетикой ЗДМ. Этот кинетический эффект сохраняется независимо от вида функций неидеальности. Различные уровни неидеальности и их комбинации возникают, например, при изменении режимов перемешивания реакционной смеси.

4. Особенности релаксации химических реакций в неидеальных системах могут быть использованы при разработке новых и оптимизации существующих методов управления химико-технологическими процессами.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Arnaut Luis. Chemical Kinetics. From Molecular Structure to Chemical Reactivity, 2nd Edition. Elsevier, 2021. 695 p.
2. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 352 с. Kiperman S.L. Fundamentals of Chemical Kinetics in Heterogeneous Catalysis. Moscow: Chemistry, 1979. 352 p. (in Russian).
3. Темкин М.И. Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 5. С. 1095–1100. Temkin M.I. Kinetics and Catalysis. 1976. V. 17. N 5. P. 1095–1100. (in Russian).
4. Федотов В.Х., Кольцов Н.И. Изв. вузов. Химияхим. технология. 2014. Т. 57. № 2. С. 63–67. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I. Izv. vuzov. Khimiya Khim. Tekhnologiya. 2014. V. 57. N 2. P. 63–67. (in Russian).
5. Федотов В.Х., Кольцов Н.И., Гайдай Н.А., Агафонов Ю.А., Ботавина М.А., Лapidус А.Л. Журнал прикл. химии. 2016. Т. 89. № 5. С. 582–591. Fedotov V.Kh., Kol'tsov N.I., Gaidai N.A., Agafonov Yu.A., Botavina M.A., Lapidus A.L. Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 5. P. 719–726. DOI: 10.1134/S1070427216050062.
6. Кольцов Н.И. Изв. вузов. Химияхим. технология. 2018. Т. 61. № 2. С. 46–52. DOI: 10.6060/tcct.20186102.5584. Kol'tsov N.I. Izv. vuzov. Khimiya Khim. Tekhnologiya. 2018. V. 61. N 2. P. 46–52. DOI: 10.6060/tcct.20186102.5584.
7. Кольцов Н.И. Хим. физика. 2020. Т. 39. № 9. С. 23–30. DOI: 10.31857/S0207401X2009006X. Kol'tsov N.I. Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. N 5. P. 765–772. DOI: 10.1134/S1990793120050061.
8. Кольцов Н.И. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. № 1. С. 23–29. DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6268. Kol'tsov N.I. ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2022. V. 65. N 1. P. 23–29. DOI: 10.6060/ivkkt.20226501.6268 (in Russian).
9. Де Донде Т., Ван Руссельберг П. Термодинамическая теория сродства. М.: Металлургия, 1984. 134 с. De Donder T., Van Rysselberg P. Thermodynamic theory of affinity. Moscow: Metallurgy, 1984. 134 p. (in Russian).
10. Горбань А.Н. Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ). Новосибирск: Наука, 1984. 226 с. Gorban A.N. Equilibrium traversal (equations of chemical kinetics and their thermodynamic analysis). Novosibirsk: Nauka, 1984. 226 p. (in Russian).
11. Горбань А.Н., Быков В.И., Яблонский Г.С. Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука, 1986. 320 с. Gorban A.N., Bykov V.I., Yablonsky G.S. Essays on chemical relaxation. Novosibirsk: Nauka, 1986. 320 p. (in Russian).
12. Bykov V.I., Tsybenova S.B., Yablonsky G.S. Chemical complexity via simple models. Berlin. New York: Germany. De Gruyter, 2018. 364 p.
13. Шуб Ф.С., Зыскин А.Г., Слинько М.Г., Снаговский Ю.С. Темкин М. И. Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 3. С. 744–747. Shub F.S., Zyskin A.G., Slinko M.G., Snagovsky Yu.S., Temkin M.I. Kinetics and Catalysis. 1981. V. 22. N 3. P. 744–747. (in Russian).
14. Варфоломеев С.Д., Семенова Н.А., Быков В.И., Цыбенкова С.Б. Докл. Акад. наук СССР. 2019. Т. 484. № 4. С. 441–446. DOI: 10.31857/S0869-56524844441-446. Varfolomeev, S.D., Semenova, N.A., Bykov, V.I., Tsybenova, S.B. DAN USSR. 2019. V. 484. N 2. P. 23–27. DOI: 10.1134/S0012501619020039. (in Russian).
15. Кольцов Н.И. Времена релаксации химических реакций с произвольной кинетикой. Журнал прикл. химии. 2022. Т. 95. № 4. С. 437–443. DOI: 10.31857/S004446182204003X. Kol'tsov N.I. Relaxation Times of Chemical Reactions with Arbitrary Kinetics. Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. N 4. P. 499–505. DOI: 10.1134/S1070427222040048.
16. Kol'tsov N.I. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2022. V. 135. N 5. P. 2307–2321. DOI:10.1007/s11144-022-02253-3.
17. Кольцов Н.И., Федотов В.Х., Алексеев Б.В. Сложная кинетика химических реакций. Чебоксары: Изд-во Чувашского гос. ун-та, 2023. 252 с. Kol'tsov N.I., Fedotov V.Kh., Alekseev B.V. Complex kinetics of chemical reactions. Cheboksary: Publishing house Chuvash. Univ., 2023. 252 p.
18. Кольцов Н.И. Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 3–8. DOI: 10.31857/S0207401X22010083. Kol'tsov N.I. Russ. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. N 1. P. 18–23. DOI: 10.1134/S1990793122010080.
19. Жоров Ю.М. Изомеризация углеводородов. М.: Химия, 1983. 306 с. Zhorov Yu.M. Isomerization of hydrocarbons. Moscow: Khimiya, 1983. 306 p. (in Russian).
20. Травень В.Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов в 3 томах. М.: БИНОМ, 2015 (Т. 1, 401 с.; Т. 2, 550 с.; Т. 3, 391 с.). Traven' V.F. Organic chemistry: textbook for universities in 3 volumes. Moscow: BINOM, 2015 (V. 1. 401 p.; V. 2. 550 p.; V. 3. 391 p.). (in Russian).

Поступила в редакцию 12.02.2024
Принята к опубликованию 18.04.2024

Received 12.02.2024
Accepted 18.04.2024