

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ  
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
ИНСТИТУТ ХИМИИ  
Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ  
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ  
ЗАИМСТВОВАНИЯ

И.о. заведующего кафедрой,  
к.т.н, доцент

 /Г.Н. Шигабаева/  
«18» июня 2018.

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**  
(магистерская диссертация)

**ФОРМА СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ ТРАЕКТОРИИ КАК КИНЕТИЧЕСКИЙ  
ПАРАМЕТР СЛОЖНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Направление 04.04.01 – Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнил:

студент 2 курса  
очной формы обучения



Хмара  
Алексей  
Владимирович

Научный руководитель  
д.п.н., профессор



Паничев  
Сергей  
Александрович

Рецензент  
д.ф.-м.-н., профессор,  
директор Физико-технического института



Федоров  
Константин  
Михайлович

г. Тюмень, 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>1. ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>3</b>
<b>2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....</b>	<b>4</b>
2.1. Структурные математические модели в химии.....	4
2.1.1. Химический структурализм.....	4
2.1.2. Векторные пространства.....	6
2.1.3. Линейная оболочка.....	8
2.1.4. Координатное представление векторов.....	9
2.1.5. Матрицы и операторы.....	10
2.2. Химическая кинетика.....	11
2.2.1. Кинетические кривые.....	11
2.2.2. Дифференциальные кинетические уравнения.....	12
2.2.3. Формальная кинетика.....	13
2.2.4. Релаксационная кинетика.....	14
2.3. Экспериментальные исследования кинетики сложных реакций.....	23
2.4. Заключение.....	27
<b>3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....</b>	<b>29</b>
3.1. Алгоритм построения траекторно-изохронных карт.....	29
<b>4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....</b>	<b>36</b>
4.1. Определение констант скоростей элементарных стадий.....	36
4.2. Форма изохрон.....	41
<b>5. ВЫВОДЫ.....</b>	<b>42</b>
<b>Список цитированной литературы.....</b>	<b>43</b>

# 1. ВВЕДЕНИЕ

## **Актуальность темы**

Химическая кинетика является одним из важных разделов химической науки, используемых для решения как теоретических, так и прикладных проблем. Несмотря на длительную историю развития химической кинетики, в ней имеется ряд трудных и не до конца решенных вопросов, особенно в области сложных химических процессов. В рамках данной работы предложено использовать структурную математическую модель векторного пространства, доказавшую свою эффективность в квантовой механике, химической стехиометрии и химической термодинамике.

## **Цель работы**

Основной целью данной работы была разработка метода описания кинетики двух типов сложных реакций (на примере изомеризации бутенов и перэтерификации оксалатов) посредством траекторно-изохронных карт и определения констант скоростей элементарных стадий.

## **Задачи работы**

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить литературу по методам описания кинетики сложных реакций и модели векторного пространства;
- разработать компьютерную методику построения траекторно-изохронных карт;
- разработать алгоритм определения констант скоростей по форме траекторий и изохрон.

## 2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

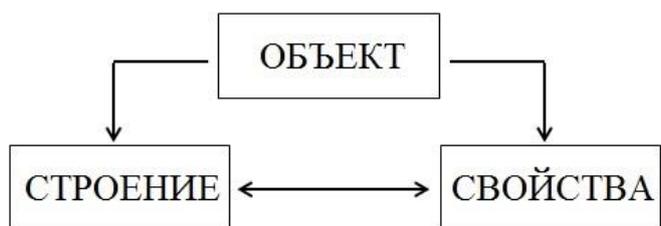
Данное исследование лежит на стыке двух направлений современной химической науки — структурного математического моделирования и релаксационной химической кинетики, что и обусловило необходимость двух разделов в литературном обзоре.

### 2.1. Структурные математические модели в химии

#### 2.1.1 Химический структурализм

Химия, как и все области естествознания, использует два способа решения практических задач — *эмпирический* (экспериментальный) и *логический* (теоретический). Если на начальных этапах развития химической науки ведущая роль принадлежала эмпирическому способу, то в настоящее время основу современной химии составляют разнообразные варианты логических рассуждений. Великий физик XX века Ричард Фейнман говорил в своих лекциях так: «Сначала мы наблюдаем явления, затем с помощью измерений получаем числа, и, наконец, находим закон, связывающий эти числа. Но истинное величие науки состоит в том, что мы можем найти такой *способ рассуждений*, при котором закон становится очевидным».

В области химии этим «способом рассуждений, при котором закон становится очевидным», является *структурализм*. В практическом отношении химиков интересуют *химические свойства* или *реакционная способность* химических элементов (водород, углерод, азот и т.д.), химических соединений (вода, аммиак, бензол и т.д.) и их смесей (растворы, суспензии, эмульсии, сплавы). Эти свойства можно, с одной стороны, установить эмпирически, проводя разнообразные эксперименты. Структурализм, со своей стороны, утверждает, что интересующие нас свойства химических объектов можно предсказать, предвидеть, опираясь на особую характеристику этих объектов — внутреннюю *структуру* или *строение*. Так, наблюдая конструкцию механических часов и зная законы механики, мы можем понять принцип действия часов и возможные способы их функционирования. Основную идею структурализма можно проиллюстрировать такой схемой (схема 2.1):



**Схема 2.1.** Логическая схема естественнонаучного структурализма.

Строение, как особая характеристика объекта, требует определенных средств описания, в качестве которых используют разнообразные *структурные модели* (СМ), которых для конкретного объекта может быть несколько (схема 2.2):



**Схема 2.2.** Строение и структурные модели.

Для иллюстрации можно привести несколько примеров структурных моделей, широко используемых в химии:

- «Вещества состоят из пространственно упакованных молекул»
- «Молекулы состоят из химически связанных атомов»
- «Молекулы состоят из химически связанных радикалов и функциональных групп»
- «Атом состоит из атомного ядра и электронов, распределенных по атомным орбиталям»
- «Атомное ядро состоит из нуклонов, связанных ядерными силами»

Располагая хорошей структурной моделью, мы можем находить рациональные и эффективные способы действий для достижения своих целей. Так, путешественник, имея географическую карту, может выбрать рациональный и безопасный маршрут с учетом имеющихся населенных пунктов, дорог, мостов, тоннелей; врач, располагающий анатомическими атласами, может правильно диагностировать болезнь и выбрать эффективный способ лечения.

Точно так же, химик, знающий структурную формулу молекулы, может предсказать основные типы химических реакций, в которых эта молекула может принимать участие (кратные связи  $\Leftrightarrow$  реакции присоединения и полимеризации, гидроксильная группа  $\Leftrightarrow$  реакции дегидрирования и дегидратации и т.д.). Таким образом, разработка хороших структурных моделей — это основная задача каждой естественной науки, в том числе и химии.

Структурные модели чрезвычайно разнообразны и могут сильно различаться по своей эффективности (предсказательной способности) и степени общности. В этом отношении особое место в естественных науках занимают математические структуры, такие как *группы, векторные пространства, графы* и др.). Во-первых, такие модели логически непротиворечивы. Во-вторых, они обладают замкнутостью и полнотой (известны все их элементы и связи между элементами). В-третьих, математические структуры абстрактны и могут наполняться разными смыслами (например, топологические графы могут с равной эффективностью служить моделями транспортных схем, электрических сетей, цепей химического действия в молекулах, механизмов сложных химических реакций, эволюционных деревьев и т.д. [1, 2].

Эффективность математических структурных моделей в естественных науках многократно подтверждена их широким применением в квантовой механике и квантовой химии. Нобелевский лауреат по физике Ю. Вигнер даже считал необходимым написать на эту тему широко известную статью «Непостижимая эффективность математики в естественных науках» [3].

В данной работе использована преимущественно модель **векторного пространства**.

### 2.1.2. Векторные пространства

*Векторное пространство* (ВП) представляет собой математическую структуру, построенную на множестве *векторов*. Под векторами можно понимать любые объекты, для которых однозначно определены две операции:

- сложение векторов  $\mathbf{a} + \mathbf{b} = \mathbf{c}$

- *умножение вектора на число*  $\alpha \cdot \mathbf{a} = \mathbf{b}$

Операцию сложения векторов, можно интерпретировать различно, в зависимости от природы «векторов»: для геометрических векторов-стрелок — это сложение по правилу параллелограмма, для механических сдвигов в пространстве и времени — это их последовательное выполнение, для химических веществ — это смешивание и т.д.

Вторая операция — умножение вектора на число — отличает векторные пространства от групп, элементы которых имеют только качественную определенность. Так, например, операция отражения либо есть, либо нет, но она лишена количественного аспекта, ее нельзя увеличить или уменьшить. В отличие от элементов групп (например, операций симметрии), два вектора  $\mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$  могут быть идентичны качественно, но различны в количественном отношении, например,  $\mathbf{a} = 2\mathbf{b}$ . Использование отрицательных числовых множителей позволяет каждому вектору  $\mathbf{a}$  сопоставить *обратный* ему ( $-\mathbf{a}$ ), удовлетворяющий условию:  $\mathbf{a} + (-\mathbf{a}) = \mathbf{0}$ , где  $\mathbf{0}$  называется *нулевым* вектором.

Необходимо подчеркнуть, что результатом обеих операций является еще один вектор, принадлежащий тому же самому множеству (векторному пространству). Другими словами, ВП — множество, замкнутое относительно операций. Обе операции — сложения и умножения на число — можно объединить в одну:

$$\alpha \cdot \mathbf{a} + \beta \cdot \mathbf{b} + \gamma \cdot \mathbf{c} + \dots = \mathbf{d},$$

называемую *линейной комбинацией* (ЛК) векторов ( $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \dots$ ) с коэффициентами ( $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ ). Векторы ( $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}, \dots, \mathbf{d}$ ), связанные указанным равенством, называются *линейно зависимыми*. В любом ВП существуют и векторы *линейно независимые* (например, вектор  $\mathbf{i}$ , направленный вдоль декартовой оси  $x$ , не может быть представлен в виде ЛК векторов  $\mathbf{j}$  и  $\mathbf{k}$ , направленных вдоль осей  $y$  и  $z$ ). Необходимо подчеркнуть, что никакая ЛК векторов, принадлежащих заданному ВП, не может вывести за пределы этого ВП.



число  $n$  — его *размерностью*. Так, любой вектор трехмерного декартова пространства ( $\mathbf{r}$ ) может быть получен в виде ЛК трех базисных векторов ( $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ ):  $\mathbf{r} = x \cdot \mathbf{i} + y \cdot \mathbf{j} + z \cdot \mathbf{k}$ .

#### 2.1.4. Координатное представление векторов

Любой вектор некоторого ВП может быть представлен в виде ЛК базисных векторов ( $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \dots, \mathbf{e}_n$ ):

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a} &= a_1 \cdot \mathbf{e}_1 + a_2 \cdot \mathbf{e}_2 + \dots + a_n \cdot \mathbf{e}_n \\ \mathbf{b} &= b_1 \cdot \mathbf{e}_1 + b_2 \cdot \mathbf{e}_2 + \dots + b_n \cdot \mathbf{e}_n \\ \mathbf{c} &= c_1 \cdot \mathbf{e}_1 + c_2 \cdot \mathbf{e}_2 + \dots + c_n \cdot \mathbf{e}_n \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right\}$$

Если все время использовать один и тот же базис, то приведенные выше равенства можно переписать в более компактном виде, где каждому вектору сопоставлен упорядоченный набор чисел:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{a} &= (a_1, a_2, \dots, a_n) \\ \mathbf{b} &= (b_1, b_2, \dots, b_n) \\ \mathbf{c} &= (c_1, c_2, \dots, c_n) \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \right\}$$

Такая запись векторов называется их *координатным представлением*, а сами числа ( $a_i, b_i, c_i, \dots$ ) — *координатами* по отношению к использованному базису. С другой стороны, всякий упорядоченный набор чисел может рассматриваться как координатное представление некоторого вектора (при выполнении операций «сложения» и «умножения на число»). Переход к координатному представлению позволяет при работе с векторами абстрагироваться от их конкретного (физического, химического и т.д.) смысла и выполнять любые операции с векторами, пользуясь формальными правилами линейной алгебры. Следует подчеркнуть, что координаты вектора зависят от выбранного базиса,

и поэтому необходимо всегда помнить этот базис. Ниже показано, как выполняются операции сложения и умножения на число с использованием координатных представлений векторов:

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_n \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1 + y_1 \\ x_2 + y_2 \\ \dots \\ x_n + y_n \end{pmatrix} \qquad \alpha \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha \cdot x_1 \\ \alpha \cdot x_2 \\ \dots \\ \alpha \cdot x_n \end{pmatrix}$$

В химии векторы удобны для описания химических составов сложных систем:

$$\mathbf{n} = (n_1, n_2, \dots, n_k) = \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ \mathbf{K} \\ n_k \end{pmatrix}, \qquad (2.1)$$

где координаты вектора ( $n_i$ ) представляют собой числа молей соответствующих индивидуальных компонентов. Такие векторы называются *векторами состава* [4].

### 2.1.5. Матрицы и операторы

*Матрица* — это таблица (обычно, квадратная), содержащая  $n$  строк и  $n$  столбцов. Элементами матрицы являются числа, снабженные двумя индексами, первый равен номеру строки, а второй — номеру столбца, на пересечении которых расположен этот матричный элемент.:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1i} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{j1} & \dots & \dots & a_{ji} & \dots & a_{jn} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & \dots & \dots & a_{ni} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix}$$

Рассмотрим операцию, называемую *умножением матрицы на вектор*:

$$\mathbf{A} \cdot \bar{\mathbf{x}} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1i} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{j1} & \dots & \dots & a_{ji} & \dots & a_{jn} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & \dots & \dots & a_{ni} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_j \\ \dots \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \dots \\ y_j \\ \dots \\ y_n \end{pmatrix} = \bar{\mathbf{y}}$$

Процедура умножения заключается в скалярном умножении строк матрицы  $\mathbf{A}$  (векторов-строк) на вектор-столбец  $\mathbf{x}$  по правилу:

$$y_i = \sum_{j=1}^n (a_{ij} \cdot b_{ji})$$

Это равенство можно записать в компактной форме:  $\mathbf{A} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{y}$ .

В такой ситуации можно сказать, что матрица  $\mathbf{A}$  осуществляет преобразование одного вектора  $\mathbf{x}$  (прообраза) в другой вектор  $\mathbf{y}$  (образ), принадлежащий тому же самому ВП (размерности обоих векторов одинаковы). Квадратные матрицы, применяемые для преобразования векторов некоторого ВП друг в друга называются *линейными операторами*.

В химической кинетике широко используются *операторы эволюции*  $\mathbf{U}$ , с помощью которых преобразуются с течением времени векторы состава:

$$\mathbf{n}(t_2) = \mathbf{U}(\Delta t) \cdot \mathbf{n}(t_1) \quad (2.2)$$

Это операторное уравнение удобнее использовать в дифференциальной форме:

$$d\mathbf{n}(t) / dt = \mathbf{K} \cdot \mathbf{n}(t) \quad (2.3)$$

где  $\mathbf{K}$ — дифференциальный оператор эволюции.

Важной характеристикой любого оператора  $\mathbf{A}$  является его *спектр*, состоящий из *собственных векторов* ( $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \dots, \mathbf{a}_n$ ) и связанных с ними *собственных значений* ( $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ ), удовлетворяющих уравнению на собственные значения:

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{a} = \alpha \cdot \mathbf{a} \quad (2.4)$$

Число собственных векторов оператора ( $n$ ) равно размерности того векторного пространства, в котором он действует.

## 2.2. Химическая кинетика

### 2.2.1. Кинетические кривые

Химическая кинетика является одним из важнейших разделов теоретической химии и химической технологии. Ее целью является установление фундаментальных законов эволюции химических систем в реальном времени, а также многочисленных факторов, влияющих на характер этой эволюции: химического состава эволюционирующей системы, внешних условий (температура, давление), растворитель, катализаторы, облучение и др. [5].

Экспериментальной основой химической кинетики являются *кинетические кривые*, выражаемые уравнениями типа  $n_i = F(t, a_1, a_2, \dots)$ , где  $n_i$  — количество  $i$ -го вещества-реагента в системе,  $t$  — время,  $a_1, a_2, \dots$  — параметры. В случае гомогенных систем вместо количеств веществ-реагентов удобнее использовать концентрации. Кинетические кривые можно легко построить, располагая достаточно большим набором экспериментальных точек, получаемых химическим анализом проб реакционной смеси, отбираемых в заданные моменты времени [6].

В простых случаях, когда в системе протекает единственная реакция с известным стехиометрическим уравнением, оказывается достаточным определение только одной кинетической кривой типа  $\xi = F(t, a_1, a_2, \dots)$ , где  $\xi$  — химическая переменная, через которую могут быть выражены текущие количества (концентрации) всех веществ-реагентов. Для описания кинетического поведения сложных систем с несколькими реакциями требуется несколько кинетических кривых (по одной для каждой реакции).

### 2.2.2. Дифференциальные кинетические уравнения

Для теоретических целей вместо кинетических кривых более полезными оказываются *дифференциальные кинетические уравнения* (ДКУ) вида

$$d\xi/dt = F(\xi, a_1, a_2, \dots), \quad (2.5)$$

где величина  $\omega = d\xi/dt$  называется *скоростью химической реакции*. Понятие скорости удобно тем, что скорость является однозначной *функцией состояния*,

полностью определяемой текущим состоянием системы — ее химическим составом ( $\xi$ ) и внешними условиями ( $a_1, a_2, \dots$ ). Именно это обстоятельство позволяет сформулировать некоторые универсальные правила (кинетические законы) априорного построения ДКУ.

Любое ДКУ можно проинтегрировать для заданного начального состава и таким образом получить интегральное кинетическое уравнение, пригодное для сравнения с экспериментальной кинетической кривой.

Еще одной важной особенностью ДКУ является возможность его представления в виде произведения величины  $\omega = k(p,T) \cdot \varphi(\xi)$ , где  $k(p,T)$  — *константа скорости*, а  $\varphi(\xi)$  — *концентрационная функция*, обычно представляемая в виде комбинации текущих концентраций реагентов [7].

### 2.2.3. Формальная кинетика

Центральной проблемой химической кинетики является установление явного вида ДКУ или концентрационной функции для изучаемого процесса. Несмотря на длительную историю развития химической кинетики, не существует универсального алгоритма решения этой задачи в общем виде. Только для простых систем, в которых протекает единственная реакция с известным стехиометрическим уравнением, известна рекомендация в виде т.н. «основного постулата химической кинетики». Согласно этому постулату, скорость реакции, протекающей в соответствии с уравнением:



должна быть пропорциональна концентрациям реагентов:

$$\omega = k_+ \cdot (C_{\mathbf{A}})^a \cdot (C_{\mathbf{B}})^b \cdot \dots - k_- \cdot (C_{\mathbf{C}})^c \cdot (C_{\mathbf{D}})^d \cdot \dots \quad (2.7)$$

где  $k_+$  и  $k_-$  — константы скоростей *прямой* и *обратной* реакций, соответственно.

К сожалению, форма ДКУ, задаваемая ур. 2.6, никогда не реализуется на практике. Причиной является то обстоятельство, что химические реакции имеют микроскопический механизм, включающий несколько *элементарных стадий* и *интермедиатов*. Учет этого механизма превращает ДКУ в весьма

громоздкую конструкцию с большим числом констант скоростей и концентрационных членов.

Здесь следует также подчеркнуть, что для большинства практически важных реакций детальные механизмы неизвестны, а их установление экспериментальными средствами является чрезвычайно сложной и трудоемкой задачей. На практике химики-кинетики, не располагая реальным механизмом, изобретают ему замену в виде различных гипотез, которые потом проверяются посредством сравнения расчетных и экспериментальных кинетических кривых. Все это приносит в химическую науку существенный элемент субъективности и препятствует поиску фундаментальных законов кинетики.

У формальной кинетики есть еще один серьезный недостаток — ее *одномерный характер*. Любое формально-кинетическое уравнение описывает кинетику лишь одной-единственной химической реакции, характеризуемой конкретным стехиометрическим уравнением типа 2.5. Строгая взаимосвязанность концентраций всех участников реакции, обусловленная фундаментальным законом эквивалентности, позволяет выразить эти концентрации через единственную переменную  $\xi$ , которую можно представить в виде прямолинейной оси. В ходе реакции изображающая точка перемещается вдоль этой оси в единственно возможном направлении. Поэтому в формальной кинетике скорость реакции является *скалярной* характеристикой, поскольку ей можно приписать величину, но не направление.

Поэтому поиск и разработка новых идей и методов в области химической кинетики является актуальной проблемой теоретической химии.

#### **2.2.4. Релаксационная кинетика**

Одним из перспективных путей преодоления указанных выше проблем формальной кинетики является разработка новых представлений, образующих релаксационную кинетику. В рамках этого подхода любой химический про-

цесс, сопровождающийся изменением химического состава системы, рассматривается с макроскопической точки зрения, пренебрегающей всеми деталями неизвестного микроскопического механизма.

*Релаксация* — это самопроизвольный процесс эволюции любой системы к состоянию равновесия. В ходе релаксации все параметры состояния (температура, давление, концентрации химических веществ и др.) закономерно изменяются, стремясь к своим равновесным значениям. Релаксационные процессы широко распространены в природе. Наиболее известными из них является выравнивание перепадов температуры (теплообмен) и концентрации (диффузия). Любой релаксационный процесс можно описать универсальным релаксационным уравнением вида:

$$(\bar{A} - A_t) = (\bar{A} - A_0) \cdot e^{-t/\tau} \quad (2.8)$$

где  $\bar{A}$ ,  $A_t$  и  $A_0$  — равновесное, текущее и начальное значение параметра состояния, соответственно, а  $\tau$  — *время релаксации*.

После дифференцирования релаксационное уравнение можно представить и в операторной форме (см. ур. 2.3):

$$dA / dt = (-1/\tau) \cdot A \quad (2.9)$$

Примером релаксационного уравнения может служить известные уравнения — Фурье для теплопереноса и Фика для диффузии [6]:

$$dQ / dt = -\lambda \cdot \text{grad } T \quad (\text{уравнение Фурье})$$

$$dC / dt = D \cdot \Delta C \quad (\text{уравнение Фика})$$

Известны разнообразные сложные системы, в которых уравнение релаксации представляет собой суперпозицию нескольких элементарных уравнений типа 2.7 с различными временами релаксации:

$$(\bar{A} - A_t) = (\bar{A} - A_0) \cdot \sum (R_i \cdot e^{-t/\tau_i}) \quad (2.10)$$

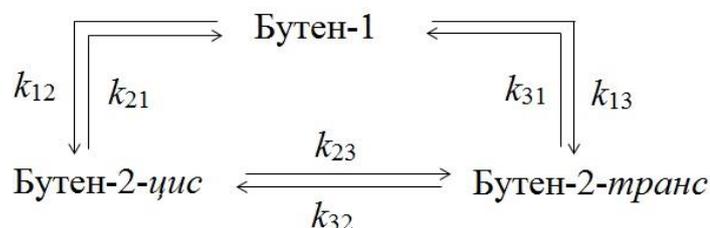
Примером могут служить релаксации напряжения или деформации в полимерных материалах [8]. Такие сложные процессы рассматриваются как совокупности нескольких независимых друг от друга и протекающих одновременно

элементарных релаксационных процессов, каждый из которых характеризуется своим временем релаксации. Набор времен релаксации  $(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n)$  называется *релаксационным спектром*. Константы  $(R_1, R_2, \dots, R_n)$  показывают вклады отдельных элементарных процессов.

Основным достоинством релаксационного подхода в приложении к химической кинетике является отсутствие необходимости точного знания микроскопического механизма эволюции. Для построения кинетической кривой оказывается достаточно знания релаксационного спектра и соответствующего набора констант  $R_i$ .

Использование операторного формализма дает релаксационной кинетике и дополнительные возможности, а именно: превратить скорость реакции в *векторную* (многомерную) характеристику.

Первый шаг в этом направлении был сделан американскими химиками Дж. Узем и Ч. Претером [9]. Они исследовали кинетику сложного каталитического процесса взаимной изомеризации трех углеводородов (бутен-1, бутен-2-цис и бутен-2-транс), протекающего по схеме:



**Схема 2.3.** Реакционная схема для системы с реакциями изомеризации бутенов.

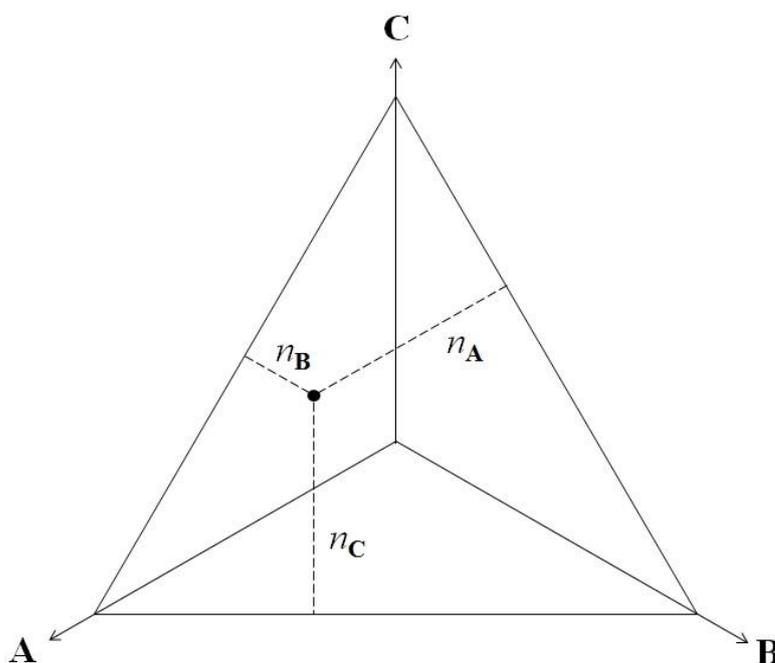
В формальной кинетике для описания такого процесса требуется три одномерных химических переменных и три независимых ДКУ.

Главным результатом, достигнутым в работе Узэя и Претера было использование для представления и анализа полученных результатов математической структуры — *векторного пространства* (см. выше раздел 2.1.4). Это позволило получить сразу несколько существенных результатов. Во-первых,

начальное, текущее и равновесное состояния системы были представлены в виде вектора состава:

$$\mathbf{n}_0 = \begin{pmatrix} a_0 \\ b_0 \\ c_0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{n}_t = \begin{pmatrix} a_t \\ b_t \\ c_t \end{pmatrix} \quad \bar{\mathbf{n}} = \begin{pmatrix} \bar{a} \\ \bar{b} \\ \bar{c} \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Следует отметить, что векторное представление состава многокомпонентной химической системы отличается универсальностью (охватывает все, в принципе достижимые состояния) и геометрической наглядностью. Ниже на рис. 1 представлено трехмерное пространство составов для системы с реакциями изомеризации бутенов.



**Рис. 2.1.** Пространство составов для системы с реакциями изомеризации бутенов (А — бутен-1, В — бутен-2-цис, С — бутен-2-транс). Высоты, опущенные из изображающей точки на ребра треугольника, пропорциональны количествам каждого компонента,

Из-за очевидного стехиометрического соотношения  $n_A + n_B + n_C = \text{const}$  изображающая точка при всех своих перемещениях в ходе химического процесса должна оставаться лежащей на плоскости треугольного симплекса. Принципиально важно то, что описываемая изображающей точкой траектория уже не

обязана иметь строго прямолинейную форму, что позволяет рассматривать не только *величину* скорости реакции, но и ее *направление*.

Во-вторых, было получено трехмерное ДКУ, сразу описывающее все три реакции во взаимосвязанном виде:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -(k_{12} + k_{13}) & k_{21} & k_{31} \\ k_{12} & -(k_{21} + k_{23}) & k_{32} \\ k_{13} & k_{23} & -(k_{31} + k_{32}) \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix} \quad (2.12)$$

которое можно записать и в компактной векторно-операторной форме:

$$d\mathbf{n} / dt = \mathbf{K} \cdot \mathbf{n} \quad (2.13)$$

Значения констант скоростей для этой реакции можно найти в литературе. В работе Уэя и Претера были использованы относительные значения, приведенные ниже:

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} -14,068 & 4,623 & 1,000 \\ 10,344 & -10,239 & 3,371 \\ 3,724 & 5,616 & -4,371 \end{pmatrix} \quad (2.14)$$

Для этой матрицы можно легко найти собственные значения и координаты собственных векторов (см. ур. 2.4). Характеристическое уравнение имеет вид:

$$\lambda^3 + 28,678 \lambda^2 + 179,81271 \lambda = 0 \quad (2.15)$$

а его корни равны:  $\lambda_1 = 0$ ;  $\lambda_2 = -9,2602$ ;  $\lambda_3 = -19,4178$ . Подчеркнем, что один из корней обязательно равен нулю, а остальные имеют отрицательные значения. Нулевому собственному значению оператора эволюции ( $\lambda_1 = 0$ ) соответствует собственный вектор  $\mathbf{r}_1$ , не содержащий временной экспоненты, поскольку описывает равновесный состав системы.

Поочередно подставляя корни  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  и  $\lambda_3$  в уравнение на собственные значения ( $\mathbf{K} \cdot \lambda = \mathbf{R} \cdot \lambda$ ), можно вычислить координаты пространственных множителей собственных векторов:

$$\mathbf{R}_1^0 = \begin{pmatrix} 1,000 \\ 2,2370 \\ 3,7262 \end{pmatrix} \quad \mathbf{R}_2^0 = \begin{pmatrix} 1,000 \\ 1,6031 \\ -2,6031 \end{pmatrix} \quad \mathbf{R}_3^0 = \begin{pmatrix} 1,000 \\ -1,2006 \\ 0,2006 \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

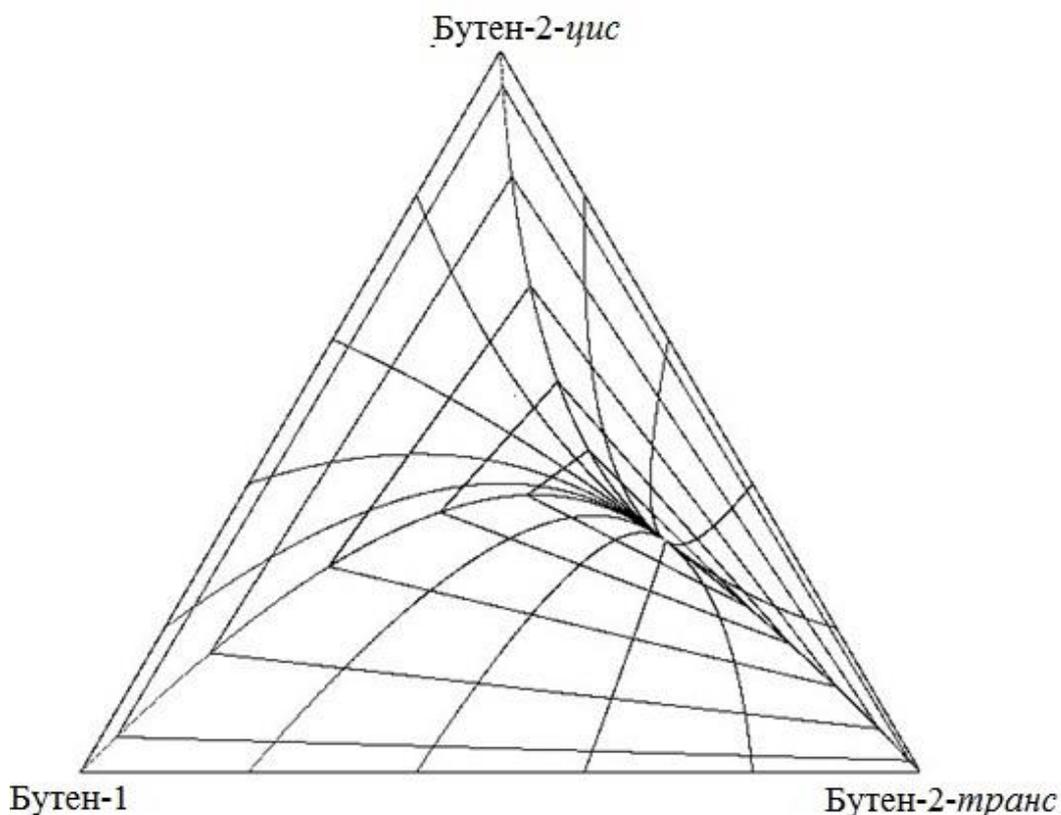
Из координат первого вектора  $\mathbf{R}_1^0$  можно легко вычислить равновесные концентрации реагентов:

$$\begin{cases} [a] = 100/(1 + 2,2370 + 3,7262) = 14,361 \% \\ [b] = 223,7/(1 + 2,2370 + 3,7262) = 32,126 \% \\ [c] = 372,62/(1 + 2,223 + 3,7262) = 53,513 \% \end{cases} \quad (2.16)$$

Зная собственные векторы и собственные значения, можно записать уравнения эволюции для всех трех реагентов.

$$n(t) = D_1 \cdot \mathbf{R}_1^0 + D_2 \cdot \mathbf{R}_2^0 \cdot e^{-9,2602 \cdot t} + D_3 \cdot \mathbf{R}_3^0 \cdot e^{-19,4178 \cdot t} \quad (2.17)$$

где коэффициенты  $D_i$  определяются начальными условиями. Вычислив эти коэффициенты, можно построить *стехиометрическую траекторию*, по которой ИТ перемещается от начального состава к равновесному. Совокупность таких траекторий, начинающихся на границах симплекса и сходящихся в точке равновесия, показана на рис. 2.2.



**Рис. 2.2.** Траекторно-изохронная карта для системы с реакциями изомеризации бутенов (построена автором данной работы по матрице оператора 2.13).

Кроме траекторий на карту нанесено несколько *изохрон*, соединяющих точки траекторий, которым соответствует один и тот же промежуток времени, прошедший с начала реакции. Подчеркнем важное обстоятельство: изохронам можно приписать целый ряд геометрических характеристик: формы сторон, величины внутренних углов, ориентация контура изохроны относительно симплекса, площадь и т.д. Можно полагать, что будут наблюдаться закономерные изменения перечисленных характеристик во времени, что позволит использовать их в качестве кинетических параметров данной системы. Можно заметить, что никакие две траектории и никакие две изохроны не пересекаются, а также то, что через каждую точку симплекса проходит только одна траектория и только одна изохрона. Поэтому совокупность траекторий и изохрон можно использовать в качестве специальной координатной системы в пространстве состояний.

*Естественный* базис в пространстве составов, относительно которого определяют координаты векторов состава, представляет собой совокупность состояний системы, в которых она содержит только одно химически чистое вещество  $\mathbf{A}_i$ . Однако, собственные векторы оператора  $\mathbf{K}$  задают в пространстве составов особый базис, называемый *нормальным*. Между координатными представлениями вектора состава в нормальном и естественном базисах может быть установлена однозначная связь.

Вектор состава, записанный в естественном базисе, будет иметь вид:

$$\mathbf{n} = C_1 \cdot \mathbf{A}_1 + C_2 \cdot \mathbf{A}_2 + \dots + C_n \cdot \mathbf{A}_n, \quad (2.18)$$

где  $C_i$  — координаты вектора, а  $\mathbf{A}_i$  — базисные векторы.

Тот же самый вектор состава, записанный в собственном базисе оператора  $\mathbf{K}$ , будет иметь вид:

$$\mathbf{n} = S_1 \cdot \mathbf{R}_1 + S_2 \cdot \mathbf{R}_2 + \dots + S_n \cdot \mathbf{R}_n, \quad (2.19)$$

где  $S_i$  — координаты вектора, а  $\mathbf{R}_i$  — базисные векторы.

Ур. 2.18 и 2.19 удобно записать в виде скалярных произведений векторов-строк, построенных из базисных векторов и векторов-столбцов, построенных из координат:

$$\mathbf{n} = (\mathbf{A}_1 \ \mathbf{A}_2 \ \dots \ \mathbf{A}_n) \cdot \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \cdot \\ C_n \end{pmatrix} = (\mathbf{R}_1 \ \mathbf{R}_2 \ \dots \ \mathbf{R}_n) \cdot \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ \cdot \\ S_n \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

Тогда связь естественного и нормального базисов можно установить с помощью двух взаимно обратных матриц  $\mathbf{F}$  и  $\mathbf{G}$ , для которых  $\mathbf{F} \cdot \mathbf{G} = \mathbf{E}$ .

$$(\mathbf{A}_1 \ \mathbf{A}_2 \ \dots \ \mathbf{A}_n) \cdot \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \cdot \\ C_n \end{pmatrix} = (\mathbf{R}_1 \ \mathbf{R}_2 \ \dots \ \mathbf{R}_n) \cdot \mathbf{F} \cdot \mathbf{G} \cdot \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ \cdot \\ S_n \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

Из ур. 2.21 следует, что набор векторов естественного базиса при переходе к нормальному базису преобразуется оператором  $\mathbf{G}$ :

$$(\mathbf{A}_1 \ \mathbf{A}_2 \ \dots \ \mathbf{A}_n) = (\mathbf{R}_1 \ \mathbf{R}_2 \ \dots \ \mathbf{R}_n) \cdot \mathbf{F}, \quad (2.22)$$

а набор векторов нормального базиса при переходе к естественному базису преобразуется оператором  $\mathbf{F}$ :

$$(\mathbf{R}_1 \ \mathbf{R}_2 \ \dots \ \mathbf{R}_n) = (\mathbf{A}_1 \ \mathbf{A}_2 \ \dots \ \mathbf{A}_n) \cdot \mathbf{G} \quad (2.23)$$

Соответственно, наборы чисел-координат преобразуются друг в друга теми же взаимно обратными операторами  $\mathbf{G}$  и  $\mathbf{F}$ :

$$\begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \cdot \\ C_n \end{pmatrix} = \mathbf{G} \cdot \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ \cdot \\ S_n \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ \cdot \\ S_n \end{pmatrix} = \mathbf{F} \cdot \begin{pmatrix} C_1 \\ C_2 \\ \cdot \\ C_n \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

Из приведенных выше уравнений следует, что векторы нормального базиса представляют собой определенные линейные комбинации векторов естественного базиса:

$$\mathbf{R}_i = G_{1i} \cdot \mathbf{A}_1 + G_{2i} \cdot \mathbf{A}_2 + \dots + G_{ni} \cdot \mathbf{A}_n \quad (2.25)$$

Обращение к нормальному базису позволяет получить важный результат — придать образующим его векторам четкий физический смысл: каждый вектор нормального базиса представляет собой определенную *смесь* чистых химических веществ ( $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \dots, \mathbf{A}_n$ ), взятых в определенных пропорциях ( $G_{1i}, G_{2i}, \dots, G_{ni}$ ). Если приготовить такую смесь в качестве начального состояния системы, то ее химическая эволюция будет описываться максимально простым уравнением:

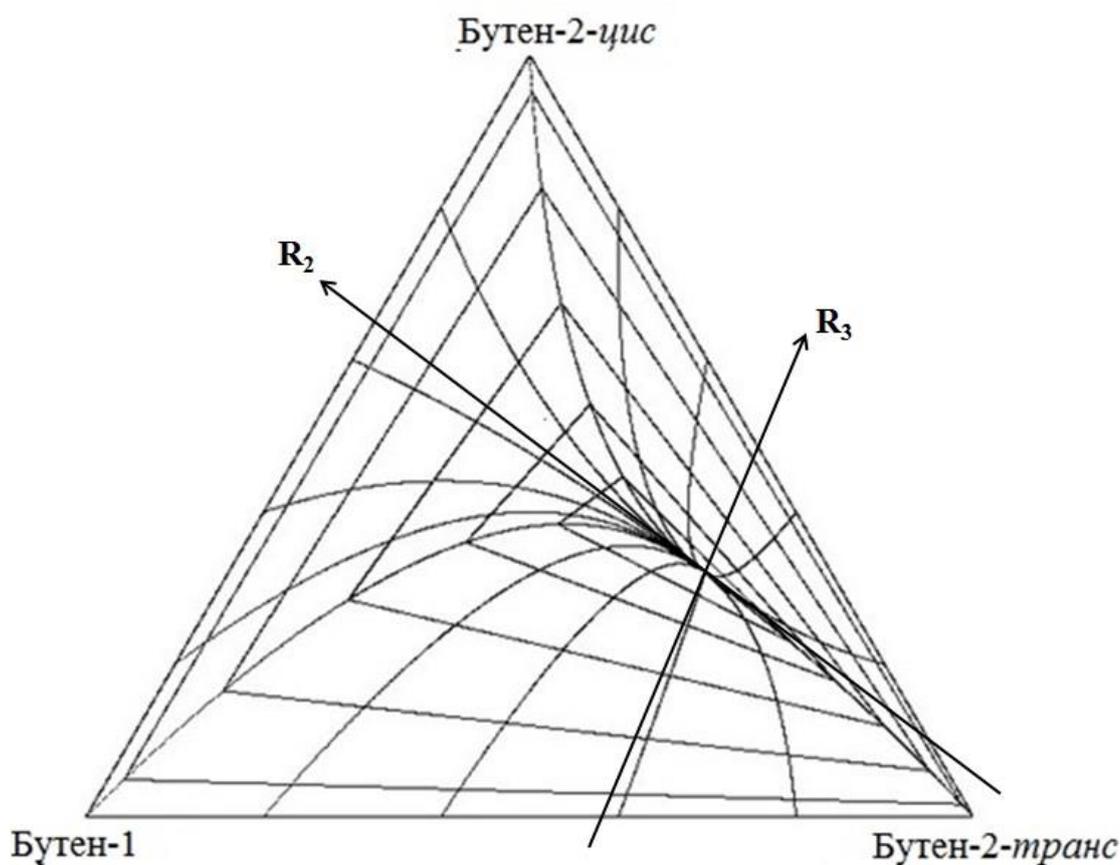
$$\mathbf{R}_i(t) = \mathbf{R}_i^0 \cdot e^{\lambda_i \cdot t} = \mathbf{R}_i^0 \cdot e^{-t/\tau_i} \quad (2.26)$$

Следовательно, временная эволюция любого из собственных векторов оператора эволюции  $\mathbf{K}$  сводится к экспоненциальному уменьшению его длины без изменения ориентации в пространстве составов. Соответственно, траектория такого химического превращения в пространстве составов будет иметь вид прямой линии, как у всех обычных химических реакций, подчиняющихся закону эквивалентов.

Системы, релаксация которых описывается элементарным релаксационным уравнением, называются *элементарными релаксаторами*. Любая сложная химическая система может рассматриваться как совокупность (смесь) нескольких элементарных релаксаторов, эволюционирующих к состоянию равновесия самостоятельно, независимо от наличия или отсутствия других релаксаторов. Это аналогично представлению многомерного осциллятора в виде набора нормальных колебаний, каждое из которых может быть возбуждено независимо от остальных. Можно провести еще одну аналогию — между элементарными релаксаторами и *стационарными состояниями* в квантовой механике, которые описываются собственными векторами оператора Гамильтона [9, 10].

Метод оператора эволюции логически тесно связан с широко используемым в описании кинетики сложных реакций т.н. *ламплинг*-подходом, деталь-

ное описание которого можно найти в обзоре [11]. Сущность этого метода заключается в задании химического состава реакционной смеси не посредством перечня индивидуальных соединений с указанием их количеств или концентраций, а через определенные их комбинации, называемые *псевдовеществами*. Все компоненты такой комбинации расходуются в ходе процесса с одинаковыми скоростями и поэтому их пропорции не изменяются в ходе всего процесса. Другими словами, псевдовещество в кинетическом отношении ведет себя как унитарный объект, суммарное количество которого закономерно изменяется во времени, а качественная определенность полностью сохраняется. В итоге, количество кинетических уравнений существенно сокращается иногда до одного. Элементарные релаксаторы и могут выступать в роли таких псевдовеществ. Положение прямолинейных траекторий, соответствующих элементарным релаксаторам, показано на рис. 2.3.



**Рис. 2.3.** Неравновесные элементарные релаксаторы ( $R_1$  и  $R_2$ ) в системе с реакциями изомеризации бутенов.

### 2.3. Экспериментальные исследования кинетики сложных реакций

Кинетика сложных реакций с участием нескольких реагентов была многократно исследована экспериментально для широкого диапазона внешних условий и различных типов катализаторов.

Одна из первых работ в этом направлении была выполнена Дж. Уэем и Ч. Претером [9], которые исследовали кинетику каталитического процесса взаимной изомеризации трех углеводородов: бутена-1, бутена-2-цис и бутена-2-транс (см. выше схема 2.3) в газовой фазе в присутствии гетерогенного кислотного катализатора ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при одной температуре (230 °С). Они разработали способ математической обработки кинетических данных и их представления в виде траекторных карт (см. рис. 2.2).

Японские химики М. Мисоно и И. Ионеда [12] исследовали кинетику данной реакции в присутствии сульфатов магния и алюминия при различных температурах и нашли значения констант скоростей, приведенные в табл. 2.1.

*Таблица 2.1*

**Константы скоростей изомеризации бутенов в присутствии  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$   
 $\text{MgSO}_4$  [12].**

$T$ °С	$k_{1 \rightarrow c}$	$k_{c \rightarrow 1}$	$k_{1 \rightarrow t}$	$k_{t \rightarrow 1}$	$k_{c \rightarrow t}$	$k_{t \rightarrow c}$	Кат
60	1	0,184	1,020	0,071	1,242	0,469	Al(III)
80	1	0,216	1,020	0,091	1,294	0,537	Al(III)
60	1	0,184	0,794	0,055	0,222	0,083	Mg(II)
80	1	0,216	0,813	0,071	0,257	0,107	Mg(II)

В работе Г.М. Панченкова и др. [13] кинетика изомеризации бутенов в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  изучена в широком диапазоне температур (23 – 450°С), что позволило им определить энергии активации и предэкспоненциальные множители для каждой из шести констант скоростей элементарных реакций.. Найденные ими значения констант скоростей приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Константы скоростей изомеризации бутенов в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [13].

$T$ °С	$k_{1 \rightarrow c}$	$k_{c \rightarrow 1}$	$k_{1 \rightarrow t}$	$k_{t \rightarrow 1}$	$k_{c \rightarrow t}$	$k_{t \rightarrow c}$	Kat
23	1	0,15	0,16	0,01	0,67	0,17	$\text{Al}_2\text{O}_3$
50	1	0,21	0,49	0,03	1,05	0,30	$\text{Al}_2\text{O}_3$
230	1	0,51	0,23	0,06	0,51	0,26	$\text{Al}_2\text{O}_3$
250	1	0,54	0,60	0,19	0,75	0,43	$\text{Al}_2\text{O}_3$
300	1	0,56	0,67	0,23	0,45	0,27	$\text{Al}_2\text{O}_3$
320	1	0,64	0,73	0,31	0,61	0,41	$\text{Al}_2\text{O}_3$
400	1	0,78	0,85	0,44	1,28	0,83	$\text{Al}_2\text{O}_3$
450	1	0,89	1,07	0,65	2,21	1,52	$\text{Al}_2\text{O}_3$

В статье И.П. Степановой и др. [14] описана кинетика изомеризации бутенов в присутствии полимерного катионита КУ-23 (табл. 2.3).

Таблица 2.3

Константы скоростей изомеризации бутенов в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [14].

$T$ °С	$k_{1 \rightarrow c}$	$k_{c \rightarrow 1}$	$k_{1 \rightarrow t}$	$k_{t \rightarrow 1}$	$k_{c \rightarrow t}$	$k_{t \rightarrow c}$	Kat
50	1	0,102	1,383	0,0546	0,0037	0,0013	КУ-23
60	1	0,1127	2,121	0,0964	0,0090	0,0036	КУ-23
70	1	0,1234	1,710	0,0889	0,235	0,099	КУ-23
80	1	0,135	2,590	0,152	0,099	0,0431	КУ-23

В недавней публикации индийских химиков [15] представлены результаты исследования влияния условий на кинетику изомеризации бутенов в присутствии гидротальцита (Hydrotalcite)  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Гидротальцит является катионообменником, что позволяет на его основе получать большое разнообразие веществ с общей формулой  $[(\text{M}_n^{2+}\text{M}_m^{3+})(\text{OH})_{2(n+m)}]^{m+}[\text{A}^{x-}]_{m/x} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ , где в качестве двухвалентного катиона могут выступать Mg, Cu, Co, Mn, Ni, Fe, в качестве трехвалентного катиона — Al, Cr, Fe, Co, Mn, V, и которые являются активными катализаторами органических реакций кислотно-основного типа.

Другой пример сложной реакции с аналогичной реакционной схемой представляет собой переэтерификация оксалатов, протекающая в жидкой фазе в присутствии *para*-толуолсульфо кислоты. Ее кинетика была исследована в работе Г.Н. Шигабаевой в диапазоне температур 35 – 65 °С [16]. Реагентами в этой системе выступают три эфира щавелевой кислоты: диэтилоксалат (ДЭО), этилбутилоксалат (ЭБО) и дибутилоксалат (ДБО), которые в присутствии бутанола-1 (BuOH) и этанола (EtOH) и могут превращаться друг в друга. Процесс протекает в жидкой фазе под действием гомогенного катализатора — *para*-толуолсульфо кислоты. Стехиометрическая схема реакции имеет вид:



**Схема 2.4.** Реакционная схема для системы с реакциями переэтерификации оксалатов.

В этой схеме содержится всего 4 константы скорости, поскольку одностадийное замещение сразу двух этильных радикалов практически невозможно. Для  $T = 65 \text{ }^\circ\text{C}$  эти константы скоростей имеют следующие значения:  $k_{12} = 8,350 \cdot 10^{-5}$ ;  $k_{21} = 9,676 \cdot 10^{-5}$ ;  $k_{23} = 3,551 \cdot 10^{-5}$ ;  $k_{32} = 9,542 \cdot 10^{-5}$ .

Система ДКУ в данном случае имеет вид:

$$\begin{cases} da/dt = -k_{12} \cdot a \cdot d + k_{21} \cdot b \cdot e \\ db/dt = -k_{12} \cdot a \cdot d - k_{21} \cdot b \cdot e - k_{23} \cdot b \cdot d + k_{32} \cdot c \cdot e \\ dc/dt = -k_{32} \cdot c \cdot e + k_{23} \cdot b \cdot d \end{cases} \quad (2.27)$$

(здесь  $a, b, c, d, e$  — текущие концентрации ДЭО, ЭБО, ДБО, этанола и бутанола, соответственно).

В диссертации Г.Н. Шигабаевой [16] был значительно продвинут вперед методологический аспект метода Уэя и Претера. Ею было показано, что траекторно-изохронная карта (рис. 2.2) может рассматриваться как плоское векторное поле, в каждой точке которого определен вектор скорости:

$$\mathbf{W} = P(x, y) \cdot \mathbf{i} + Q(x, y) \cdot \mathbf{j}, \quad (2.28)$$

где  $P(x, y) = W_x = 1/\sqrt{3}(da/dt + dc/dt)$ ,  $Q(x, y) = W_y = db/dt$

Для этого векторного поля можно определить несколько характеристик, таких как *поток*, *циркуляция*, *дивергенция* и *ротор*, которые могут выступать в качестве глобальных кинетических параметров нового типа, невозможных в формальной кинетике:

$$\begin{cases} \text{Div} \mathbf{W}(x, y) = dP(x, y) / dx + dQ(x, y) / dy \\ |\text{Rot} \mathbf{W}(x, y)| = dQ(x, y) / dx - dP(x, y) / dy \end{cases} \quad (2.29)$$

В частности, показано, что для реакции изомеризации бутенов дивергенция и ротор векторного поля скоростей являются постоянными величинами, не зависящими от глубины превращения и, следовательно, от времени, и определяются значениями констант скоростей элементарных реакций:

$$\begin{cases} \text{Div} \mathbf{W} = - (k_{12} + k_{21} + k_{23} + k_{32} + k_{31} + k_{13}) = \text{const} \\ |\text{Rot} \mathbf{W}| = 1/\sqrt{3} [(k_{21} - k_{12}) + (k_{32} - k_{23}) + (k_{13} - k_{31})] = \text{const} \end{cases} \quad (2.30)$$

Для химической системы с реакциями оксалатов дивергенция и ротор зависят от состава системы и, следовательно, от времени:

$$\begin{cases} \text{Div} \mathbf{W} = -[k_{12}(a + e) + k_{21}(b + d) + k_{23}(b + e) + k_{32}(c + d)] \\ |\text{Rot} \mathbf{W}| = \frac{1}{\sqrt{3}} [-k_{12}(3a + e) + k_{21}(d - 3b) - k_{23}(e - 3b) + k_{32}(3c + d)] \end{cases} \quad (2.31)$$

Поскольку дивергенцию и ротор можно легко определить по экспериментальной траекторной карте, эти соотношения могут быть использованы для нахождения самих констант скоростей (для неисследованных методами формальной кинетики реакций), т.е. для решения *обратной кинетической задачи*.

Для полноты картины следует упомянуть еще несколько недавних работ по кинетике сложных реакций. В публикации китайских ученых [17] описаны результаты исследования реакций метатезиса алкенов на вольфрамовых катализаторах. В статье Г. Авгуропоулоса и соавторов [18] описана кинетика сложных реакций каталитического окисления. В монографии [19] подробно проанализированы способы описания кинетики сложных каталитических реакций. В диссертации Г. Николаидиса [20] изучена кинетика сложных реакций с

участием монооксида углерода. В работах [21-23] описаны новые методики экспериментального контроля кинетики сложных реакций. В работах [24-27] описаны микроскопические варианты описания кинетики сложных реакций с применением методов математического и компьютерного моделирования. В последнее время новые методы математического моделирования стали широко применяться для описания промышленных химических процессов [28-35]. Наконец, следует отметить возросший интерес исследователей к проблеме установления взаимосвязей кинетики с термодинамикой. [35-39].

#### **2.4. Заключение**

Из литературного обзора можно сделать следующие выводы и рекомендации.

1. Химическая кинетика, несмотря на длительную историю своего развития, и сегодня остается одной из самых проблематичных областей теоретической химии, что делает исследования в ней актуальными.
2. Преодоление ряда принципиальных трудностей в области химической кинетики может быть достигнуто за счет привлечения математических структурных моделей, таких как векторные пространства и линейные операторы.
3. Значительный прогресс в области химической кинетики может быть обеспечен посредством широкого использования компьютерных вычислений для математической и статистической обработки больших массивов числовых данных, численного решения кинетических дифференциальных уравнений, построения тракторно-изохронных карт и т.д.

Именно изложенные здесь обстоятельства обусловили выбор темы настоящего исследования и его содержание.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1. Алгоритм построения траекторно-изохронных карт

Для построения траекторно-изохронных карт и вычисления их характеристик необходим алгоритм решения системы дифференциальных уравнений, подобных ур. 2.12 и 2.27. В большинстве случаев такие системы не имеют аналитического решения, что приводит к необходимости использования специальных математических методов, реализованных с помощью компьютерных программ. Описание таких методов можно найти в математической литературе, например [40].

Наиболее распространенным численным методом решения систем ДУ является метод Рунге-Кутты. Основная идея его сводится к разложению искомого решения в ряд Тейлора, с последующим интегрированием ОДУ, причём учитывается большое количество членов ряда [41].

Практическая расчётная схема метода Рунге-Кутты 4-го порядка для решения ДУ первого порядка с заданными начальными условиями:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y); \quad y(x^0) = y^0 \quad (3.1)$$

может быть представлена последовательностью приближений:

$$\left\{ \begin{array}{l} y_{m+1} = y_m + \Delta y \\ \Delta y = (1/6) \cdot (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \\ k_1 = h \cdot f(x, y) \\ k_2 = h \cdot f(x + h/2, y + k_1/2) \\ k_3 = h \cdot f(x + h/2, y + k_2/2) \\ k_4 = h \cdot f(x + h, y + k_3) \end{array} \right. \quad (3.2)$$

где  $h$  — шаг вычислений (задается пользователем).

Расчет проводили в декартовой системе координат, в которой каждая стехиометрическая траектория являлась графиком решения системы 2.12 (изомеризация бутенов) или 2.27 (перезтерификация оксалатов) при заданных начальных концентрациях реагентов  $a^\circ$ ,  $b^\circ$  и  $c^\circ$ . Для вычисления декартовых координат начальной и текущих точек использовали формулы:

$$\begin{cases} a = 100 - \sqrt{3}/2 \cdot x - y/2 \\ b = y \\ c = \sqrt{3}/2 \cdot x - y/2 \end{cases} \quad \begin{cases} x = 1/\sqrt{3}(200 - 2a - b) \\ y = b \end{cases} \quad (3.3)$$

где  $a, b, c$  — текущие концентрации реагентов (в %), а  $x, y$  — декартовы координаты точки (начало координат расположено в левой нижней вершине треугольника, оси  $x$  и  $y$  прокалиброваны так, чтобы все высоты треугольника были равны 100).

Алгоритм построения траектории включал следующие стадии:

- 1) задание равновесных и начальных концентраций  $a^\circ, b^\circ, c^\circ$ ;
- 2) вычисление декартовых координат начальной точки  $x^\circ$  и  $y^\circ$ ;
- 3) вычисление величины шага интегрирования  $\Delta$ , при котором траектория содержала бы 100 точек (включая начальную);
- 4) вычисление поправок  $k_1, k_2, k_3, k_4$  и декартовых координат следующей точки (ур. 3.2).
- 5) запись результатов расчета в память компьютера и переход к следующей траектории.

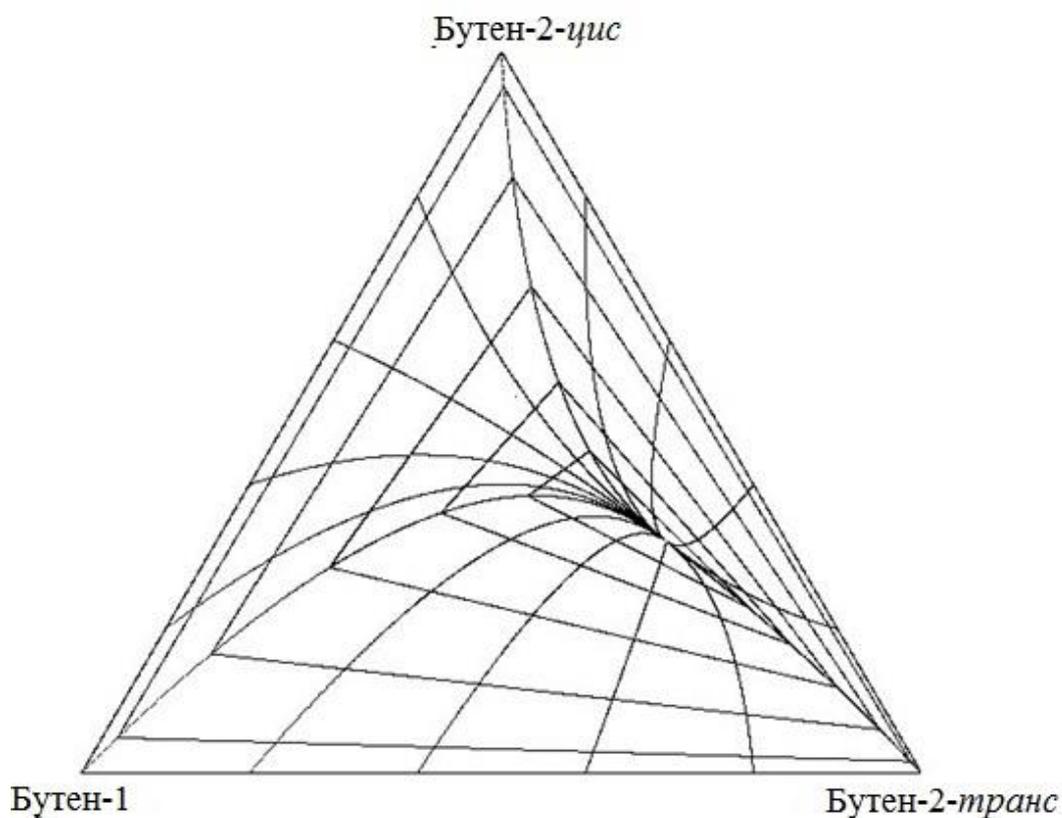
Данный алгоритм может быть легко реализован на ЭВМ. Используя подходящий размер шага, можно проинтегрировать ДУ с любой заданной точностью. Была написана компьютерная программа на языке BASIC (qb-45 и qb-64), блок-схема и текст которой приведены в Приложении.

Для химической системы с реакциями изомеризации бутенов было рассчитано 300 траекторий с начальными концентрациями реагентов, изменяющимися с шагом 1 % (по 100 траекторий для каждой стороны симплекса). Были использованы относительные значения констант скоростей из работы Уэя и Претера [7]:

$$k_{12} = 10,344; k_{21} = 4,263; k_{31} = 3,724; k_{13} = 1,000; k_{23} = 5,616; k_{32} = 3,371.$$

Полученная карта приведена на рис. 3.1 (для лучшего восприятия показана только часть траекторий).

Для проверки работы компьютерной программы расчеты были продублированы с использованием программного пакета **MAPLE 18**. Оба варианта расчета привели к одним и тем же результатам.



**Рис. 3.1.** Траекторно-изохронная карта для системы с реакциями изомеризации бутенов.

Траектории можно построить и еще одним способом — с использованием собственных значений и собственных векторов оператора эволюции. В соответствии с ур. 2.17, кинетические уравнения для отдельных реагентов имеют вид:

$$\begin{aligned}
 a &= D_1 \cdot 1,000 + D_2 \cdot 1,000 \cdot e^{-9,2602t} + D_3 \cdot 1,000 \cdot e^{-19,4178t} \\
 b &= D_1 \cdot 2,2370 + D_2 \cdot 1,6031 \cdot e^{-9,2602t} - D_3 \cdot 1,2006 \cdot e^{-19,4178t} \\
 c &= D_1 \cdot 3,7262 - D_2 \cdot 2,6031 \cdot e^{-9,2602t} + D_3 \cdot 0,2006 \cdot e^{-19,4178t}
 \end{aligned}
 \tag{3.4}$$

где коэффициенты  $D_1$ ,  $D_2$  и  $D_3$  определяются начальными условиями.

Зададим начальные условия для вершин треугольника:

Вершина А При  $t = 0$  имеем:  $a = 100$ ;  $b = 0$ ;  $c = 0$

$$100 = D_1 \cdot 1,000 + D_2 \cdot 1,000 + D_3 \cdot 1,000$$

$$0 = D_1 \cdot 2,2370 + D_2 \cdot 1,6031 - D_3 \cdot 1,2006$$

$$0 = D_1 \cdot 3,7262 - D_2 \cdot 2,6031 + D_3 \cdot 0,2006$$

Решая эту систему, находим:

$$D_1 = 14,36123077 \quad D_2 = 25,21381776 \quad D_3 = 60,4250744$$

Вершина В При  $t = 0$  имеем:  $a = 0$ ;  $b = 100$ ;  $c = 0$

$$0 = D_1 \cdot 1,000 + D_2 \cdot 1,000 + D_3 \cdot 1,000$$

$$100 = D_1 \cdot 2,2370 + D_2 \cdot 1,6030 - D_3 \cdot 1,2006$$

$$0 = D_1 \cdot 3,7262 - D_2 \cdot 2,6030 + D_3 \cdot 0,2006$$

Решая эту систему, находим:

$$D_1 = 14,36123077 \quad D_2 = 18,0589775 \quad D_3 = -32,42020827$$

Вершина С При  $t = 0$  имеем:  $a = 0$ ;  $b = 0$ ;  $c = 100$

$$0 = D_1 \cdot 1,000 + D_2 \cdot 1,000 + D_3 \cdot 1,000$$

$$0 = D_1 \cdot 2,2370 + D_2 \cdot 2,6030 - D_3 \cdot 1,2006$$

$$100 = D_1 \cdot 3,7262 - D_2 \cdot 1,6030 + D_3 \cdot 0,2006$$

Решая эту систему, находим:

$$D_1 = 14,36123077 \quad D_2 = -17,60822017 \quad D_3 = 3,246989402$$

Таким образом, кинетические уравнения имеют вид:

Вершина А

$$a = 14,36123077 + 25,21381776 \cdot e^{-9,2602t} + 60,4250744 \cdot e^{-19,4178t}$$

$$b = 32,12607323 + 40,42027125 \cdot e^{-9,2602t} - 72,54634432 \cdot e^{-19,4178t}$$

$$c = 53,51281809 - 65,63408901 \cdot e^{-9,2602t} + 12,12126992 \cdot e^{-19,4178t}$$

Вершина В

$$a = 14,36123077 + 18,0589775 \cdot e^{-9,2602t} - 32,42020827 \cdot e^{-19,4178t}$$

$$b = 32,12607323 + 28,95034683 \cdot e^{-9,2602t} + 38,92370205 \cdot e^{-19,4178t}$$

$$c = 53,51281809 - 47,00932433 \cdot e^{-9,2602t} - 6,50349378 \cdot e^{-19,4178t}$$

### Вершина С

$$a = 14,36123077 - 17,60822017 \cdot e^{-9,2602t} + 3,246989402 \cdot e^{-19,4178t}$$

$$b = 32,12607323 - 28,22773775 \cdot e^{-9,2602t} - 3,89833548 \cdot e^{-19,4178t}$$

$$c = 53,51281810 + 45,83595792 \cdot e^{-9,2602t} + 0,65134607 \cdot e^{-19,4178t}$$

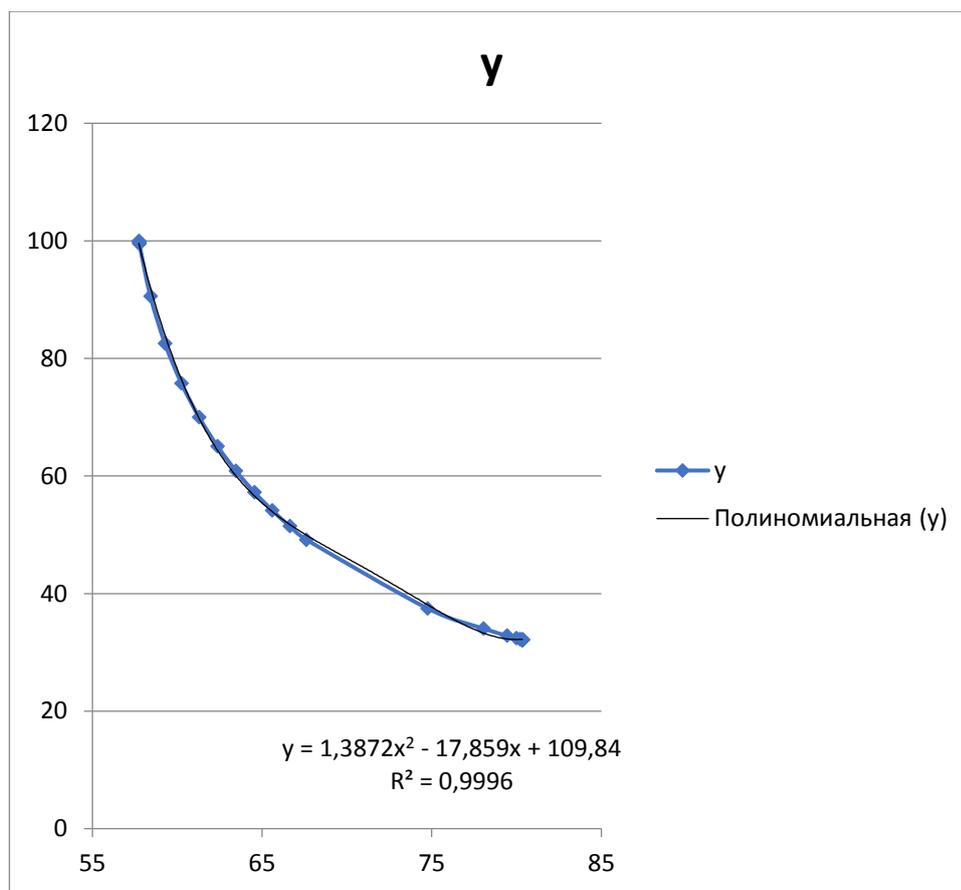
Подставляя в эти уравнения последовательные значения  $t$ , получим набор точек, по которым легко построить траекторию графически. Так, для траектории, выходящей из вершины В, получены значения приведенные ниже.

**Таблица 3.1**

#### **Координаты точек траектории, выходящей из вершины В**

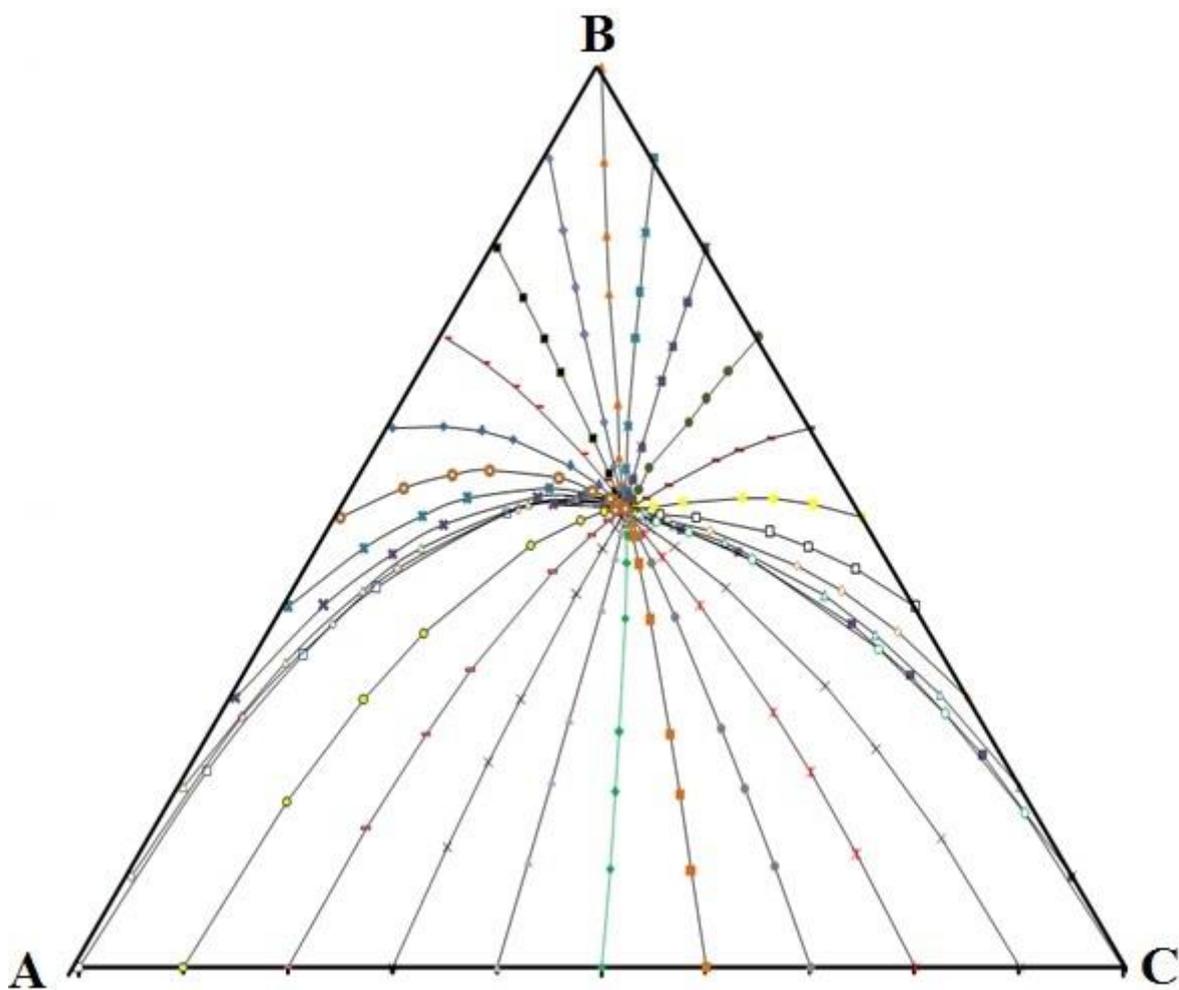
$t$	$A$	$b$	$c$	$x$	$y$
0	0	100,0001221	-2E-08	57,73495642	100,0001221
0,0001	0,046176597	99,89781799	0,056127507	57,74070159	99,89781799
0,0002	0,092246663	99,79568514	0,112190285	57,74647089	99,79568514
0,0003	0,138210418	99,69372327	0,168188401	57,75226423	99,69372327
0,0004	0,184068086	99,59193207	0,224121939	57,75808153	99,59193207
0,0005	0,229819887	99,49031122	0,279990982	57,76392273	99,49031122
0,01	4,124596112	90,57005089	5,305475089	58,41673723	90,57005089
0,02	7,380621935	82,57884355	10,04065661	59,27072817	82,57884355
0,03	9,933807773	75,79249538	14,27381894	60,24066305	75,79249538
0,04	11,91953439	70,01653744	18,06405027	61,28249433	70,01653744
0,05	13,44828664	65,08921486	21,46262059	62,36203429	65,08921486
0,06	14,61013602	60,87585541	24,51413066	63,4530304	60,87585541
0,07	15,47842423	57,26421924	27,25747862	64,53559665	57,26421924
0,08	16,11278945	54,16065804	29,7266746	65,59493669	54,16065804
0,09	16,5616521	51,48694144	31,95152855	66,62030574	51,48694144
0,1	16,8642558	49,17763416	33,95823212	67,60416826	49,17763416
0,2	16,5278616	37,46981707	46,00244342	74,75211418	37,46981707
0,3	15,38806039	34,04049223	50,57156948	78,04816487	34,04049223
0,4	14,79216672	32,85539507	52,3525603	79,42045977	32,85539507
0,5	14,53540491	32,4108129	53,05390428	79,97362241	32,4108129
0,6	14,43072346	32,23826895	53,33112968	80,19411643	32,23826895
0,7	14,38883009	32,17043131	53,44086069	80,28165681	32,17043131
0,8	14,37217385	32,14363238	53,48431586	80,31636215	32,14363238
0,9	14,36556709	32,13302712	53,50152788	80,33011393	32,13302712
1	14,36294871	32,1288276	53,50834577	80,33556196	32,1288276
1,1	14,36191132	32,12716428	53,51104649	80,33772016	32,12716428
1,2	14,36150036	32,12650542	53,51211631	80,33857509	32,12650542
1,3	14,36133756	32,12624443	53,5125401	80,33891375	32,12624443
1,4	14,36127307	32,12614105	53,51270797	80,33904791	32,12614105
1,5	14,36124753	32,12610009	53,51277447	80,33910105	32,12610009

На рис. 3.2 показана полученная траектория и ее аппроксимация квадратным полиномом.



**Рис. 3.2.** Траектория, выходящая из вершины В.

Для химической системы с реакциями переэтерификации оксалатов была построена траекторно-изохронная карта по экспериментальным кинетическим данным, которые были получены ранее (аспирант А.С. Коростелев). Реакцию проводили при 60 °С в присутствии 3 масс. % *p*-толуолсульфо-кислоты. Карта приведена на рис. 3.3.



**Рис. 3.3.** Экспериментальная траекторно-изохронная карта для системы с реакциями переэтерификации оксалатов (А — диэтилоксалат; В — этилбутилоксалат; С — дибутилоксалат).

## **4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

**Глава изъята автором**

## 5. ВЫВОДЫ

1. Разработана методика определения относительных значений констант скоростей элементарных стадий сложных химических реакций по форме тракторий.

2. Работоспособность и достаточная эффективность предложенной методики продемонстрирована на примере двух конкретных сложных реакций — изомеризации бутенов и переэтерификации оксалатов.

3. Показано, что геометрическая форма изохрон дает основание для объективного суждения о кинетических порядках элементарных стадий сложных химических реакций.

## Список цитированной литературы

1. Паничев С.А., Паничева Л.П., Волкова С.С. Математические структурные модели в химии. Тюмень: Изд-во ТюмГУ. 2018. Гл. 1.
2. Chorkendorf, I., Najmantsvedrajt, H. *Sovremennyj kataliz i himicheskaja kinetika* [Modern Catalysis and Chemical Kinetics]. Moscow: Intellect, 2010 (in Russian).
3. Вигнер Ю. Непостижимая эффективность математики в естественных науках. В кн. Этюды о симметрии. Пер. с англ. М.: Мир. 1971. С. 182-197.
4. Степанов Н.Ф., Ерлыкина М.Е., Филиппов Г.Г. Методы линейной алгебры в физической химии. М.: Изд-во МГУ. 1976. С. 157.
5. Паничев С.А., Юффа А.Я. Химия. Основные понятия и термины. М.: Химия. 2000. Гл. 9.
6. Вант-Гофф Я.Г. Очерки по химической динамике. В кн. Избранные труды по химии. М.: Наука. 1984. С. 17-28.
7. Aris R. *Mathematical Aspects of Chemical Reactions*. // *Ind. Eng. Chem.* 1969, V. 61, N.6, P. 17-29.
8. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. М: высшая школа. 1988. Глава 9.
9. Уэй Дж., Претер Ч. Структура и анализ сложных реакционных систем. В сб. «Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции». М.: Мир. 1965. С. 68–280.
9. Физический энциклопедический словарь. М: СЭ. 1984. С. 748, 818.
10. Паничев С.А., Шигабаева Г.Н., Чупаева Н.В. Модель пространства состояний в химии *Российский химический журнал* (Ж. Рос. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева). 2001. Т. 45. № 1. С. 16-28.
11. L.P. de Oliveira, D. Hudebine, D. Guillaume and J.J. Verstraete. A Review of Kinetic Modeling Methodologies for Complex Processes. // *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles*. 2016. No 71. P. 45-95/
12. M. Misono, Y. Yoneda. A Kinetic Study of n-Butene Isomerization over Supported Aluminium and Magnesium Sulfates. // *J. Phys.Chem.* 1972. V. 76, N.1. P. 44-49.

13. Панченков Г.М., Корпусов О.В., Волохова Г.С.. Кинетика изомеризации бутена-1 в присутствии окиси алюминия. // Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. С. 1346–1349.
14. Степанова И.П., Прозоров В.А., Обухов В.М., Бондаренко А.В., М.И.Фарберов. Изомеризация бутена-1 в бутен-2 в присутствии сульфокатионита. // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. Вып. 3. С. 652-656.
15. S. Sripinun, K. Suriye, S. Kunjara Na Ayudhyab, P. Praserthdam, S. Assabumrungrat/ Kinetic Study of 1-Butene Isomerization over Hydrotalcite Catalyst/ // World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Environmental and Ecological Engineering. 2015. Vol. 9, № 5. P. 599-602.
16. Шигабаева Г.Н. Метод оператора эволюции в кинетике сложных химических реакций. Дисс. ... канд. техн. наук. Тюмень. ТюмГУ. 1999. 150 с.
17. Zhao, Q., Chen, S.-L., Gao, J., and Xu, C., Effect of tungsten oxide loading on metathesis activity of ethene and 2-butene over WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts, Transition Metal Chemistry, vol. 34, pp. 621-627, 2009.
18. A comparative study of Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CuO–CeO<sub>2</sub> catalysts for the selective oxidation of carbon monoxide in excess hydrogen / G. Avgouropoulos et al. // Catalysis Today. – 2002. – Т. 75. – №. 1. – С. 157-167.
19. Vannice M. A. Kinetics of catalytic reactions. – New York: Springer, 2005. – 240 p.
20. Nikolaidis G. S. Preferential oxidation of carbon monoxide in microchannels – development of catalysts for the low temperature regime and kinetic study. Dissertation. – Saarland University, 2007. – 126 p.
21. Adamowska M., Da Costa P. Structured Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Prepared by Washcoated Deposition on a Ceramic Honeycomb for Compressed Natural Gas Applications // Journal of Nanoparticles. – 2015. – V. 2015. – Article ID 601941.
22. Preparation of  $\gamma$ -alumina foams of high surface area employing the polyurethane sponge replica method / A. B. Sifontes et al. // Latin American applied research. – 2010. – Т. 40. – №. 2. – С. 185-191.

23. Giani L., Groppi G., Tronconi E. Mass-transfer characterization of metallic foams as supports for structured catalysts // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2005. – T. 44. – №. 14. – C. 4993-5002.
24. Dumesic J. A. *The microkinetics of heterogeneous catalysis*. – An American Chemical Society Publication, Washington, DC, 1993. – 315 p.
25. Campbell C. T. Future directions and industrial perspectives micro-and macro-kinetics: their relationship in heterogeneous catalysis // *Topics in Catalysis*. – 1994. – T. 1. – №. 3-4. – C. 353-366.
26. A review of multiscale modeling of metal-catalyzed reactions: Mechanism development for complexity and emergent behavior / M. Saliccioli et al. // *Chemical Engineering Science*. – 2011. – T. 66. – №. 19. – C. 4319-4355.
27. Hellman A., Honkala K. Including lateral interactions into microkinetic models of catalytic reactions // *The Journal of Chemical Physics*. – 2007. – T. 127. – №. 19. – C. 194704.
28. Kee R. J., Coltrin M. E., Glarborg P. *Chemically reacting flow: theory and practice*. – John Wiley & Sons, 2005. – 928 p.
29. Goodwin D. G., Moffat H. K., Speth R. L. *Cantera: An object-oriented software toolkit for chemical kinetics, thermodynamics, and transport processes*. Version 2.2.1. [Электронный ресурс]. URL <http://www.cantera.org> (дата обращения 17.01.2016).
30. Stoltze P. Microkinetic simulation of catalytic reactions // *Progress in surface science*. – 2000. – T. 65. – №. 3. – C. 65-150.
31. *Modeling and simulation of heterogeneous catalytic reactions: from the molecular process to the technical system* / ed. O. Deutschmann. Weinheim: John Wiley & Sons. – 2011. – 370 p.
32. Kinetics of the water-gas shift reaction over Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts / C. Karakaya et al. // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – T. 470. – C. 31-44.
33. *Spatial Resolution of Species and Temperature Profiles in Catalytic Reactors: In-Situ Sampling Techniques and CFD Modeling* / C. Diehm et al.; in *Modeling*

- and Simulation of Heterogeneous Catalytic Processes, ed. A. Dixon. – Academic Press, 2014. – Advances in Chemical Engineering. – T. 45. – C. 41-95.
34. Dudukovic M. P., Mills P. L. Challenges in Reaction Engineering Practice of Heterogeneous Catalytic Systems / in Modeling and Simulation of Heterogeneous Catalytic Processes, ed. A. Dixon. – Academic Press, 2014. – Advances in Chemical Engineering. – T. 45. – C. 2-40.
35. Assessment of overall rate expressions and multiscale, microkinetic model uniqueness via experimental data injection: ammonia decomposition on Ru/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for hydrogen production / V. Prasad et al. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2009. – T. 48. – №. 11. – C. 5255-5265.
36. Mhadeshwar A. B., Wang H., Vlachos D. G. Thermodynamic consistency in microkinetic development of surface reaction mechanisms // The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – T. 107. – №. 46. – C. 12721-12733.
37. Chatterjee D., Deutschmann O., Warnatz J. Detailed surface reaction mechanism in a three-way catalyst // Faraday Discuss. – 2001. – T. 119. – C. 371–384.
38. Boozarjomehry R. B., Masoori M. Which method is better for the kinetic modeling: Decimal encoded or Binary Genetic Algorithm? // Chemical Engineering Journal. – 2007. – T. 130. – №. 1. – C. 29-37.
39. Cortright R. D., Dumesic J. A. Kinetics of heterogeneous catalytic reactions: Analysis of reaction schemes // Advances in catalysis. – 2001. – T. 46. – C. 161-264.
40. Батунер Л.М. Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Л.: Химия. 1971. Гл. 5.
41. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука. 1984. С. 700-702.

**ПРОГРАММА ДЛЯ РАСЧЕТА ТРАЕКТОРИЙ В СИСТЕМЕ С РЕАКЦИЯМИ ИЗО-  
МЕРИЗАЦИИ БУТЕНОВ**

```
'Программа для расчета кинетических траекторий в трехкомпонентных системах
'методом численного интегрирования (вариант Рунге-Кутта, 4-го порядка)
DECLARE SUB Funk2 ()
DECLARE SUB Funk1 ()
DECLARE SUB Points ()
DECLARE SUB Graf ()
DECLARE SUB Zapros ()
DECLARE SUB DiskOutData ()
DECLARE SUB Center (row, text$)
DIM SHARED k12, k21, k23, k32, k31, k13, R, S, h, Var, I, J, M
DIM SHARED At(50), Bt(50), Ct(50), Xt(50), Yt(50), Lt(50), Lt1(50), Lt2(50)
DIM SHARED At, Bt, Ct, Xt, Yt, Xt1, Yt1
DIM SHARED T(50), a(50), b(50), c(50), p(50), e(50), X(50), Y(50)
DIM SHARED Q AS DOUBLE, F1 AS DOUBLE, F2 AS DOUBLE
DIM SHARED kbd AS STRING * 1, NameFile AS STRING
  Q = SQR(3)
COLOR 7, 1: CLS
  Center 2, "Программа рассчитывает кинетические траектории и глобальные"
  Center 3, " кинетические параметры для реакции изомеризации со схемой:"
  COLOR 14, 1
  LOCATE 5, 38: PRINT "k12"
  LOCATE 6, 15: PRINT "БУТЕН-1 <=====> цис-
БУТЕН-2"
  LOCATE 7, 18: PRINT "
  LOCATE 8, 18: PRINT "
  LOCATE 9, 18: PRINT "
  LOCATE 10, 18: PRINT "
  COLOR 7, 1
  Center 13, "и для реакции переэтерификации диэтилоксалата со стадиями"
  Center 14, "п е р в о г о и л и в т о р о г о п о р я д к а с о с х е м о й:"
  COLOR 14, 1
  LOCATE 16, 27: PRINT "k12          k23"
  LOCATE 17, 10: PRINT "ДЭО + 2 i-PrOH <=====> ЭПО + i-PrOH + EtOH <=====>
ДПО + 2 EtOH"
  LOCATE 18, 27: PRINT "k21          k32"
  COLOR 1, 7
  Center 20, " В Ы Х О Д Н Ы Е Д А Н Н Ы Е : "
  COLOR 7, 1
  Center 21, "Концентрации реагентов: [A], [B], [C] и декартовы координаты: X, Y."
  Center 22, "Скорости: Va, Vb, Vc, Vx, Vy и Vs (вдоль траектории).      "
  Center 23, "Ускорения: As (вдоль траектории) и At (тангенциальное).    "
  COLOR 1, 7
  Center 25, " Для продолжения нажмите пробел "
  WHILE INKEY$ <> " ": WEND
Vvod:
  COLOR 7, 1: CLS
  Center 8, "1. Реакция изомеризации      "
```

```

Center 9, "2. Реакция переэтерификации - п е р в ы й порядок"
Center 10, "3. Реакция переэтерификации - в т о р о й порядок"
LOCATE 15, 10: INPUT "Введите номер выбранного варианта: Var = ", Var
SELECT CASE Var
CASE 1
COLOR 7, 1: CLS
Center 8, "1. Стандартный набор констант скоростей "
Center 9, "2. Произвольный набор констант скоростей "
LOCATE 15, 10: INPUT "Введите номер выбранного варианта Var = ", Vark
SELECT CASE Vark
CASE 1
k12 = .010344: k21 = .004623: k23 = .005616: k32 = .003371
k13 = .003724: k31 = .001
CASE 2
Vvod1:
Center 8, "Введите значения констант скоростей:"
LOCATE 12, 30: INPUT "k12 = ", k12
LOCATE 13, 30: INPUT "k21 = ", k21
LOCATE 14, 30: INPUT "k23 = ", k23
LOCATE 15, 30: INPUT "k32 = ", k32
LOCATE 16, 30: INPUT "k13 = ", k13
LOCATE 17, 30: INPUT "k31 = ", k31
COLOR 4, 3
Center 25, " Нужны ли исправления? (Y/N) "
Zapros
IF kbd = "Y" GOTO Vvod1
CASE ELSE
GOTO Vvod1
END SELECT
CASE 2
Vvod2:
Center 8, "Введите значения констант скоростей:"
LOCATE 12, 30: INPUT "k12 = ", k12
LOCATE 13, 30: INPUT "k21 = ", k21
LOCATE 14, 30: INPUT "k23 = ", k23
LOCATE 15, 30: INPUT "k32 = ", k32
COLOR 4, 3
Center 25, " Нужны ли исправления? (Y/N) "
Zapros
IF kbd = "Y" GOTO Vvod2
CASE ELSE
GOTO Vvod
END SELECT
Vvod3:
COLOR 7, 1: CLS
Center 10, "Введите значения начальных концентраций:"
LOCATE 14, 30: INPUT "[A] = ", a(0)
LOCATE 15, 30: INPUT "[B] = ", b(0)
LOCATE 16, 30: INPUT "[C] = ", c(0)
COLOR 4, 3: Center 25, " Нужны ли исправления? (Y/N) "
Zapros
IF kbd = "Y" GOTO Vvod3

```

```

R1 = (c(0) - a(0)) / 2: S1 = (Q / 2) * b(0): X(0) = R1: Y(0) = S1
T(0) = 0: J = 0
Funk2
Start:
COLOR 7, 1: CLS
PRINT " J * t *** X * Y *** [A] * [B] * [C] "
Row2 = 2: VIEW PRINT 2 TO 21: COLOR 1, 7: CLS
Vvoda:
VIEW PRINT 2 TO 21: COLOR 1, 7: LOCATE Row2
PRINT USING "####"; J;
PRINT USING "#####"; TAB(9); T(J);
PRINT USING "###.####"; TAB(22); X(J); TAB(32); Y(J); TAB(46); a(J); TAB(56); b(J);
TAB(66); c(J)
Row2 = CSRLIN
VIEW PRINT 22 TO 25: COLOR 1, 3: CLS
IF J = 0 THEN
LOCATE 23, 10: INPUT "Введите величину шага интегрирования: h = ", h
LOCATE 24, 10: INPUT "Введите величину временного интервала: Dt = ", Dt
N = Dt / h: GOTO Calc
END IF
LOCATE 22, 5: PRINT "1 - еще точку в том же режиме "
LOCATE 23, 5: PRINT "2 - изменить временной интервал "
LOCATE 24, 5: PRINT "3 - закончить расчет "
COLOR 4
LOCATE 23, 40: INPUT " Var = ", Vara
SELECT CASE Vara
CASE 1
GOTO Calc
CASE 2
COLOR 4
LOCATE 22, 55: INPUT "Шаг: h = ", h
LOCATE 23, 55: INPUT "Интервал: Dt = ", Dt
N = Dt / h: GOTO Calc
CASE 3
GOTO Finish
CASE ELSE
GOTO Vvoda
END SELECT
Calc:
FOR I = 1 TO N
R = R1: S = S1: Funk1: k1 = F1: m1 = F2
R = R1 + k1 / 2: S = S1 + m1 / 2: Funk1: k2 = F1: m2 = F2
R = R1 + k2 / 2: S = S1 + m2 / 2: Funk1: k3 = F1: m3 = F2
R = R1 + k3: S = S1 + m3: Funk1: k4 = F1: m4 = F2
Dx = (k1 + 2 * k2 + 2 * k3 + k4) / 6: R1 = R1 + Dx
Dy = (m1 + 2 * m2 + 2 * m3 + m4) / 6: S1 = S1 + Dy
NEXT I
J = J + 1: M = J: X(J) = R1: Y(J) = S1: T(J) = T(J - 1) + Dt
At(J) = At: Bt(J) = Bt: Ct(J) = Ct: Xt(J) = Xt: Yt(J) = Yt
Lt(J) = SQR(Xt * Xt + Yt * Yt)
Xtt = ((2 * k13 + k12) * At + (k23 - k21) * Bt - (2 * k31 + k32) * Ct) / 2
Ytt = (Q / 2) * (k12 * At - (k21 + k23) * Bt + k32 * Ct)

```

```

    Ltt1(J) = (Xt * Xtt + Yt * Ytt) / Lt(J)
    Ltt2(J) = (Xtt * Yt - Xt * Ytt) / Lt(J)
    Funk2
    GOTO Vvoda
Finish:
    VIEW PRINT: COLOR 1, 7
    Center 25, " Для продолжения нажмите пробел "
    WHILE INKEY$ <> " ": WEND
    Center 25, " Построить график?(Y/N) "
    Zпрос
    IF kbd = "Y" THEN
        Graf
        FOR I = 0 TO M: Points: NEXT I: SLEEP
    END IF
    Center 25, " Нужна ли распечатка результатов расчета? (Y/N) "
    Zпрос
    IF kbd = "Y" GOTO Printer
    Center 25, " Еще траекторию? (Y/N) "
    Zпрос
    IF kbd = "Y" GOTO Vvod3
Vyhod:
    COLOR 4, 3: CLS
    Center 10, " РАБОТА ЗАКОНЧЕНА "
    END
Printer:
    CLS : Center 10, "Подготовьте принтер и нажмите [Y]"
    Center 11, "([N] - отмена печати)"
    Zпрос
    IF kbd = "N" GOTO Vyhod
LOCATE 1

LPRINT
"=====
=====
LPRINT " J * t *** X * Y *** [A] * [B] * [C] "
LPRINT
"=====
=====
FOR J = 0 TO M
    LPRINT USING "#####"; J;
    LPRINT USING "#####"; TAB(9); T(J);
    LPRINT USING "###.#####"; TAB(22); X(J); TAB(32); Y(J); TAB(46); a(J); TAB(56); b(J);
    TAB(66); c(J)
NEXT J
LPRINT
"=====
=====
LPRINT " t * Va * Vb * Vc * Vx * Vy * Vs * As * At "
LPRINT
"=====
=====
FOR J = 0 TO M

```

```

LPRINT USING "####.#"; TAB(2); T(J);
LPRINT USING "##.###"; TAB(10); At(J); TAB(18); Bt(J); TAB(26); Ct(J);
LPRINT USING "##.###"; TAB(34); Xt(J); TAB(42); Yt(J); TAB(50); Lt(J);
LPRINT USING "#.#####"; TAB(60); Ltt1(J); TAB(70); Ltt2(J)

```

```

NEXT J

```

```

LPRINT

```

```

"=====
=====
"

```

```

Center 25, "      Еще траекторию? (Y/N)      "

```

```

  Zпрос

```

```

  IF kbd = "Y" GOTO Vvod3

```

```

  GOTO Vyhod

```

```

SUB Center (row, text$)

```

```

  LOCATE row, 41 - LEN(text$) / 2

```

```

  PRINT text$;

```

```

END SUB

```

```

SUB DiskOutRez

```

```

  OPEN NameFile FOR OUTPUT AS #1

```

```

  FOR J = 1 TO N

```

```

    WRITE #1, T(J)

```

```

  NEXT J

```

```

  CLOSE #1

```

```

END SUB

```

```

SUB Funk1

```

```

  Q1 = S / Q

```

```

  a = 50 - R - Q1; b = 2 * Q1; c = 50 + R - Q1

```

```

  p = 100 - 2 * R; e = 100 + 2 * R

```

```

  SELECT CASE Var

```

```

    CASE 1

```

```

      At = -(k12 + k13) * a + k21 * b + k31 * c

```

```

      Bt = k12 * a - (k21 + k23) * b + k32 * c

```

```

      Ct = k13 * a + k23 * b - (k31 + k32) * c

```

```

      Xt = (Ct - At) / 2; Yt = (Q / 2) * Bt

```

```

    CASE 2

```

```

      Xt = (k12 * a - (k21 - k23) * b - k32 * c) / 2

```

```

      Yt = (k12 * a - (k21 + k23) * b + k32 * c) * (Q / 2)

```

```

    CASE 3

```

```

      Xt = ((k12 * a + k23 * b) * p - (k21 * b + k32 * c) * e) / 2

```

```

      Yt = ((k12 * a - k23 * b) * p - (k21 * b - k32 * c) * e) * (Q / 2)

```

```

  END SELECT

```

```

  F1 = Xt * h; F2 = Yt * h

```

```

END SUB

```

```

SUB Funk2

```

```

  a(J) = 50 - X(J) - Y(J) / Q; b(J) = 2 * Y(J) / Q

```

```

  c(J) = 50 + X(J) - Y(J) / Q

```

```

  p(J) = 100 - 2 * X(J); e(J) = 100 + 2 * X(J)

```

```

END SUB

```

```

SUB Graf
SCREEN 9
COLOR 1, 7
  LINE (50, 330)-(310, 10)
  LINE (50, 330)-(570, 330)
  LINE (310, 10)-(570, 330)
Center 25, "Для продолжения нажмите любую клавишу"
END SUB

```

```

SUB Points
  X1 = X(I) * 5.2 + 310
  Y1 = 330 - 6.4 * Y(I) / SQR(3)
  PSET (X1, Y1), 15
END SUB

```

```

SUB Zapros
  WHILE INKEY$ <> "": WEND
  DO
    kbd = UCASE$(INKEY$)
    LOOP UNTIL kbd = "Y" OR kbd = "N"
END SUB

```

## ПРОГРАММА ДЛЯ РАСЧЕТА ТРАЕКТОРИЙ В СИСТЕМЕ С РЕАКЦИЯМИ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ОКСАЛАТОВ

```

'Программа для расчета кинетических траекторий в трехкомпонентных системах
'методом численного интегрирования (вариант Рунге-Кутта, 4-го порядка)
DECLARE SUB Points ()
DECLARE SUB Graf ()
DECLARE SUB Zapros ()
DECLARE SUB DiskOutData ()
DECLARE SUB Funk ()
DECLARE SUB Center (row, text$)
DIM SHARED k12, k21, k23, k32, R, S, h, Var, I, M
DIM SHARED X(100), Y(100), Xa(100), Ya(100)
DIM SHARED T(100), Vx(100), Vy(100), a(100), b(100), c(100), p(100), e(100)
DIM SHARED Q AS DOUBLE, F1 AS DOUBLE, F2 AS DOUBLE
DIM SHARED kbd AS STRING * 1, NameFile AS STRING
  Q = SQR(3)
COLOR 7, 1: CLS
  COLOR 1, 7
  Center 2, " НАЧАЛО РАБОТЫ "
  COLOR 7, 1
  Center 5, "Программа рассчитывает кинетические траектории для"
  Center 6, "трехкомпонентных систем с элементарными стадиями"
  Center 7, "первого или второго порядка со схемой:"
  COLOR 14, 1
  LOCATE 9, 27: PRINT "k12                k23"
  LOCATE 10, 10: PRINT "ДБО + 2 BuOH <==> ЭПО + BuOH + EtOH <==> ДПО + 2"
  LOCATE 11, 27: PRINT "k21                k32"

```

```

COLOR 1, 7
Center 13, " И С Х О Д Н Ы Е   Д А Н Н Ы Е : "
COLOR 7, 1
Center 15, "константы скоростей элементарных стадий (k12, k21, k23, k32)"
Center 16, "начальные концентрации эфиров: [ДЭО]о, [ЭПО]о, [ДПО]о    "
COLOR 1, 7
Center 18, " В Ы Х О Д Н Ы Е   Д А Н Н Ы Е : "
COLOR 7, 1
Center 20, " текущие концентрации ДЭО, ЭПО и BuOH "
Center 21, " декартовы координаты текущей точки X и Y"
Center 22, " скорости Vx и Vy в текущей точке    "
COLOR 1, 7
Center 25, " Для продолжения нажмите пробел    "
      WHILE INKEY$ <> " ": WEND
Vvod1:
COLOR 7, 1: CLS
COLOR 1, 7
Center 2, " В В О Д   И С Х О Д Н Ы Х   Д А Н Н Ы Х "
COLOR 7, 1
LOCATE 8, 10: INPUT "Введите порядок кинетических уравнений (1 или 2): P = ", Var
Center 12, "Введите значения констант скоростей:"
LOCATE 15, 30: INPUT "k12 = ", k12
LOCATE 16, 30: INPUT "k21 = ", k21
LOCATE 17, 30: INPUT "k23 = ", k23
LOCATE 18, 30: INPUT "k32 = ", k32
COLOR 4, 3
Center 25, " Нужны ли исправления? (Y/N)    "
      Zпрос
      IF kbd = "Y" GOTO Vvod1
Vvod2:
COLOR 7, 1: CLS
COLOR 1, 7: Center 2, " В В О Д   И С Х О Д Н Ы Х   Д А Н Н Ы Х "
COLOR 7, 1: Center 10, "Введите значения начальных концентраций эфиров:"
LOCATE 14, 30: INPUT "[ДЭО] = ", a(0)
LOCATE 15, 30: INPUT "[ЭПО] = ", b(0)
LOCATE 16, 30: INPUT "[ДПО] = ", c(0)
COLOR 4, 3: Center 25, " Нужны ли исправления? (Y/N)    "
      Zпрос
      IF kbd = "Y" GOTO Vvod2
      R1 = (c(0) - a(0)) / 2: S1 = (Q / 2) * b(0)
      X(0) = R1: Y(0) = S1: T(0) = 0: J = 0
Start:
COLOR 7, 1: CLS
PRINT " точка * время *      X      Y    "
Row2 = 3: VIEW PRINT 2 TO 21: COLOR 1, 7: CLS
PRINT USING "#####"; TAB(4); J; TAB(20); T(J);
PRINT USING "###.#####"; TAB(41); X(J); TAB(57); Y(J)
Vvoda: VIEW PRINT 22 TO 25: COLOR 1, 3: CLS
IF J = 0 THEN
  LOCATE 23, 10: INPUT "Введите величину шага интегрирования: h = ", h
  LOCATE 24, 10: INPUT "Введите величину временного интервала: Dt = ", Dt
  N = Dt / h: GOTO Calc

```

```

END IF
LOCATE 22, 5: PRINT "1 - еще точку в том же режиме  "
LOCATE 23, 5: PRINT "2 - изменить временной интервал  "
LOCATE 24, 5: PRINT "3 - закончить расчет          "
COLOR 4
LOCATE 23, 40: INPUT " Var = ", Vara
SELECT CASE Vara
CASE 1
GOTO Calc
CASE 2
COLOR 4
LOCATE 22, 55: INPUT "Шаг: h = ", h
LOCATE 23, 55: INPUT "Интервал: Dt = ", Dt
N = Dt / h: GOTO Calc
CASE 3
GOTO Finish
CASE ELSE
GOTO Vvoda
END SELECT
Calc:
FOR I = 1 TO N
R = R1: S = S1: Funk: k1 = F1: m1 = F2
R = R1 + k1 / 2: S = S1 + m1 / 2: Funk: k2 = F1: m2 = F2
R = R1 + k2 / 2: S = S1 + m2 / 2: Funk: k3 = F1: m3 = F2
R = R1 + k3: S = S1 + m3: Funk: k4 = F1: m4 = F2
R1 = R1 + (k1 + 2 * k2 + 2 * k3 + k4) / 6
S1 = S1 + (m1 + 2 * m2 + 2 * m3 + m4) / 6
NEXT I
J = J + 1: M = J: X(J) = R1: Y(J) = S1: T(J) = T(J - 1) + Dt
VIEW PRINT 2 TO 21: COLOR 1, 7: LOCATE Row2
PRINT USING "#####"; TAB(4); J; TAB(20); T(J);
PRINT USING "###.###"; TAB(41); X(J); TAB(57); Y(J)
Row2 = CSRLIN: GOTO Vvoda
Finish:
VIEW PRINT: COLOR 1, 7
Center 25, " Для продолжения нажмите пробел  "
WHILE INKEY$ <> " ": WEND
Center 25, " Построить график?(Y/N)          "
Zapros
IF kbd = "Y" THEN
Graf
FOR I = 0 TO M: Points: NEXT I: SLEEP
END IF
Center 25, "Нужна ли распечатка результатов расчета? (Y/N)"
Zapros
IF kbd = "Y" GOTO Printer
Vyhod:
COLOR 4, 3: CLS
Center 10, " РАБОТА ЗАКОНЧЕНА "
END
Printer:
FOR J = 0 TO M

```

```

a(J) = 50 - X(J) - Y(J) / Q: b(J) = 2 * Y(J) / Q: c(J) = 50 + X(J) - Y(J) / Q
p(J) = 100 - 2 * X(J): e(J) = 100 + 2 * X(J)
NEXT J
SELECT CASE Var
CASE 1
FOR J = 0 TO M
Vx(J) = (k12 * a(J) - (k21 - k23) * b(J) - k32 * c(J)) / 2
Vy(J) = (k12 * a(J) - (k21 + k23) * b(J) + k32 * c(J)) * (Q / 2)
NEXT J
CASE 2
FOR J = 0 TO M
Vx(J) = ((k12 * a(J) + k23 * b(J)) * p(J) - (k21 * b(J) + k32 * c(J)) * e(J)) / 2
Vy(J) = ((k12 * a(J) - k23 * b(J)) * p(J) - (k21 * b(J) - k32 * c(J)) * e(J)) * (Q / 2)
NEXT J
END SELECT
CLS
Center 10, "Подготовьте принтер и нажмите [Y]"
Center 11, "([N] - отмена печати)"
Zapros
IF kbd = "N" GOTO Vyhod
LOCATE 1
LPRINT " k12 = "; k12; TAB(20); "k21 = "; k12; TAB(40); "k23 = "; k23; TAB(60); "k32 = ";
k32
LPRINT
"=====
=====
LPRINT " t * X * Y * [ДЭО] * [ЭПО] * Vx * Vy "
LPRINT
"=====
=====
FOR J = 0 TO M
LPRINT USING "####.###"; TAB(2); T(J); TAB(12); X(J); TAB(24); Y(J); TAB(36); a(J);
TAB(48); b(J);
LPRINT USING "###.###"; TAB(59); Vx(J); TAB(69); Vy(J)
NEXT J
LPRINT
"=====
=====
Center 25, "Еще траекторию? (Y/N)"
Zapros
IF kbd = "Y" GOTO Vvod2
GOTO Vyhod

SUB Center (row, text$)
LOCATE row, 41 - LEN(text$) / 2
PRINT text$;
END SUB

SUB DiskOutRez
OPEN NameFile FOR OUTPUT AS #1
FOR J = 1 TO N
WRITE #1, T(J)

```

```

NEXT J
CLOSE #1
END SUB

```

```

SUB Funk

```

```

  Q1 = S / Q

```

```

  a = 50 - R - Q1: b = 2 * Q1: c = 50 + R - Q1

```

```

  p = 100 - 2 * R: e = 100 + 2 * R

```

```

  SELECT CASE Var

```

```

    CASE 1

```

```

      F1 = (k12 * a - (k21 - k23) * b - k32 * c) / 2

```

```

      F2 = (k12 * a - (k21 + k23) * b + k32 * c) * (Q / 2)

```

```

    CASE 2

```

```

      F1 = ((k12 * a + k23 * b) * p - (k21 * b + k32 * c) * e) / 2

```

```

      F2 = ((k12 * a - k23 * b) * p - (k21 * b - k32 * c) * e) * (Q / 2)

```

```

  END SELECT

```

```

    F1 = F1 * h: F2 = F2 * h

```

```

END SUB

```

```

SUB Graf

```

```

SCREEN 9

```

```

COLOR 1, 7

```

```

  LINE (50, 330)-(310, 10)

```

```

  LINE (50, 330)-(570, 330)

```

```

  LINE (310, 10)-(570, 330)

```

```

Center 25, "Для продолжения нажмите любую клавишу"

```

```

END SUB

```

```

SUB Points

```

```

  X1 = X(I) * 5.2 + 310

```

```

  Y1 = 330 - 6.4 * Y(I) / SQR(3)

```

```

  PSET (X1, Y1), 15

```

```

END SUB

```

```

SUB Zapros

```

```

  WHILE INKEY$ <> "": WEND

```

```

  DO

```

```

    kbd = UCASE$(INKEY$)

```

```

  LOOP UNTIL kbd = "Y" OR kbd = "N"

```

```

END SUB

```