

МАТЕМАТИКА

УДК 519.6, 541.124/128

А.И. Александров, С.Я. Александрова

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ МНОГОСТАДИЙНЫХ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПЕРВОГО ПОРЯДКА

Рассматриваются во взаимной связи статические и динамические математические модели химических реакций первого порядка.

Ключевые слова: *скорость химической реакции, константа скорости, кинетическая матрица, граф химической реакции, оригинал и изображение по Лапласу.*

Обозначим через $x_1(t), \dots, x_n(t)$, $n = 1, 2, 3, \dots$, молярные концентрации веществ $A_1, \dots, A_n$ соответственно в момент времени t в гомогенной изотермической химической реакции, идущей при постоянном объёме. Изменения концентраций $\frac{dx_i(t)}{dt}$, $i = 1, \dots, n$, и концентрации веществ A_i связаны функциональными соотношениями вида

$$F_i \left(x_1, \dots, x_n, \frac{dx_1}{dt}, \dots, \frac{dx_n}{dt} \right) = 0, \quad i = 1, \dots, n,$$

которые при известных условиях приводят к системе дифференциальных уравнений в нормальной форме

$$\frac{dx_i}{dt} = f_i(x_1, \dots, x_n), \quad i = 1, \dots, n,$$

с определёнными свойствами функций, стоящих в правых частях уравнений и характеризующих тип химической реакции.

Если $f_i(x_1, \dots, x_n)$ – линейная однородная функция, то есть

$$f_i(x_1, \dots, x_n) = a_{i1}x_1 + \dots + a_{in}x_n,$$

где a_{ij} – действительные числа, то о реакции говорят, что она имеет первый порядок. Элементы кинетической матрицы

$$K_n = \begin{pmatrix} a_{11} & \dots & a_{1n} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & \dots & a_{nn} \end{pmatrix}$$

для реальных химических реакций удовлетворяют условиям, связанным с общими свойствами отдельных типов реакций. Числа a_{ij} обычно являются линейной комбинацией констант скоростей $k_{st} \geq 0$, $s, t = 1, \dots, n$, химических реакций.

При $n = 1$ элемент a_{11} отрицателен, поскольку концентрация $x_1(t)$, даваемая формулой $x_1(t) = x_1(0)e^{-a_{11}t}$, $x_1(0) > 0$, по смыслу задачи ограничена. Решение $x_1(t) = x_1(0)e^{-kt}$, $k > 0$, относится, в частности, к процессу радиоактивного распада, а постоянная k – константа скорости реакции – связана с периодом T полу-распада формулой $T = \frac{1}{k} \ln 2$.

При $n = 2$ в матрице K_2 , соответствующей обратимой реакции, элементы a_{11} , a_{22} отрицательны. Примем $x_1(t)$, $x_2(t)$ за оригиналы и обозначим через $X_1(p)$, $X_2(p)$ соответственно их изображения по Лапласу. Системе дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned}\frac{dx_1}{dt} &= a_{11}x_1 + a_{12}x_2, \\ \frac{dx_2}{dt} &= a_{21}x_1 + a_{22}x_2,\end{aligned}$$

с начальными условиями $x_1(0) = x_1^0 > 0$, $x_2(0) = x_2^0 \geq 0$, соответствует операторная система

$$\begin{aligned}X_1 p - x_1^0 &= a_{11}X_1 + a_{12}X_2, \\ X_2 p - x_2^0 &= a_{21}X_1 + a_{22}X_2\end{aligned}$$

из двух линейных алгебраических уравнений. Её решение имеет вид

$$X_1 = \frac{x_1^0 p + a_1}{p^2 + 2sp + \Delta}, \quad X_2 = \frac{x_2^0 p + a_2}{p^2 + 2sp + \Delta},$$

где

$$\begin{aligned}\Delta &= a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12}, \quad 2s = -a_{11} - a_{22}, \\ a_1 &= a_{12}x_2^0 - a_{22}x_1^0, \quad a_2 = a_{21}x_1^0 - a_{11}x_2^0.\end{aligned}$$

Многочлен $p^2 + 2sp + \Delta$ имеет нули $p_{1,2} = -s \pm \sqrt{s^2 - \Delta}$ и, следовательно, будет устойчивым, только если $\Delta > 0$. В противном случае $x_1^2(t) + x_2^2(t)$ будет неограниченно расти при $t \rightarrow +\infty$.

От операторного решения $X_1(p)$, $X_2(p)$ перейдем к записи соответствующих концентраций

$$x_1(t) \doteq X_1(p), \quad x_2(t) \doteq X_2(p).$$

Пусть $s^2 - \Delta > 0$. Разложение $X_k(p)$, $k = 1, 2$, на сумму простейших дробей имеет вид

$$X_k(p) = \frac{x_k^0 p + a_k}{p^2 + 2sp + \Delta} = \frac{A_k}{p - p_1} + \frac{B_k}{p - p_2}, \quad k = 1, 2,$$

где

$$A_k = \frac{x_k^0 p_1 + a_k}{p_1 - p_2}, \quad B_k = \frac{x_k^0 p_2 + a_k}{p_2 - p_1}.$$

Поскольку $\frac{1}{p - p_k} \doteq e^{p_k t}$, то по свойству линейности $x_k(t) = A_k e^{p_k t} + B_k e^{p_2 t}$ и, следовательно, концентрации $x_1(t), x_2(t)$ меняются по закону изменения линейных комбинаций двух экспонент с отрицательными показателями. Обе концентрации при $s > 0$ стремятся к нулю при неограниченном росте времени.

Пусть $s^2 - \Delta < 0$. Корни $p_{1,2} = -s \pm i\omega$, где $\omega = \sqrt{\Delta - s^2} > 0$, комплексно сопряжённые. Многочлен $p^2 + 2sp + \Delta$ можно представить в виде

$$p^2 + 2sp + \Delta = (p + s)^2 + \omega^2,$$

а изображение $X_k(p)$ представить в форме

$$X_k(p) = \frac{x_k^0(p + s) - x_k^0 s + a_k}{(p + s)^2 + \omega^2},$$

показывающей, что оригиналом $x_k(t) \doteq X(p)$ является функция

$$x_k(t) = e^{-st} \left[x_k^0 \sin \omega t + (a_k - x_k^0 s) \cos \omega t \right].$$

Пусть $u_k = \sqrt{x_k^{0^2} + (a_k - x_k^0 s)^2}$. Определим угол α_k , $0 \leq \alpha_k < 2\pi$ как решение системы

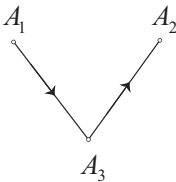
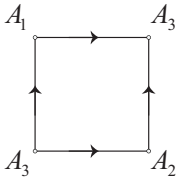
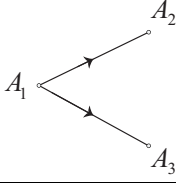
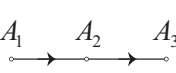
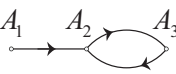
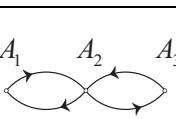
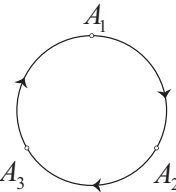
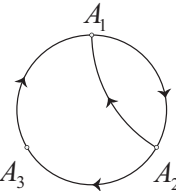
$$\cos \alpha_k = \frac{x_k^0}{u_k}, \quad \sin \alpha_k = \frac{a_k - x_k^0 s}{u_k}.$$

Эти обозначения позволяют представить $x_k(t)$ как гармоническое колебание $x_k(t) = u_k e^{-st} \sin(\omega t + \alpha_k)$ с периодом $2\pi/\omega$ и с амплитудой, убывающей по закону экспоненты. Химическая реакция идёт с осциллирующим изменением концентраций участвующих в ней веществ.

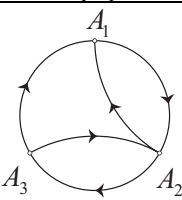
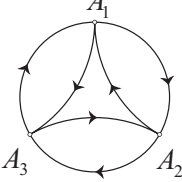
Реакции рассматриваемого типа представимы плоскими графами, каждой вершине которого соответствует одно и только одно участвующее в реакции вещество. Будем обозначать вершину графа, отвечающего веществу A_i , этой же буквой. Непосредственный переход в реакции вещества A_j в A_i на графе изображается проведением стрелки $\overrightarrow{A_j A_i}$, идущей из точки A_j в A_i по ребру, соединяющему их. Поставим в соответствие каждой стрелке $\overrightarrow{A_j A_i}$ константу скорости k_{ji} . Две стрелки не могут иметь общей точки, отличной от вершины графа. Совокупность вершин и стрелок с соответствующими им константами скоростей образует кинетический граф G реакции и вместе с тем даёт статическую математическую модель реакции. Граф может иметь циклы.

В таблице приведены типы реакций первого порядка с участием трёх веществ A_1, A_2, A_3 , графы G этих реакций и их динамические модели, отражающие развитие реакции во времени [1].

Модели трехкомпонентных реакций $\dot{x} = dx/dt$

N	Тип реакции	Граф	Динамическая модель
1	$A_1 + A_2 \xrightarrow{k_1} A_3$		$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= -k_1 x_1 x_2, \\ \dot{x}_2 &= -k_1 x_1 x_2, \\ \dot{x}_3 &= k_1 x_1 x_2.\end{aligned}$
2	$A_1 + A_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A_3$		$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= -k_1 x_1 x_2 + k_2 x_3, \\ \dot{x}_2 &= -k_1 x_1 x_2 + k_2 x_3, \\ \dot{x}_3 &= k_1 x_1 x_2 - k_2 x_3.\end{aligned}$
3	$A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 + A_3$		$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= -k_1 x_1, \\ \dot{x}_2 &= k_1 x_1, \\ \dot{x}_3 &= k_1 x_1.\end{aligned}$
4	$A_1 \xrightarrow{k_{21}} A_2,$ $A_2 \xrightarrow{k_{32}} A_3$		$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= -k_{21} x_1, \\ \dot{x}_2 &= k_{21} x_1 - k_{32} x_2, \\ \dot{x}_3 &= k_{32} x_2.\end{aligned}$
5	$A_1 \xrightarrow{k_{21}} A_2,$ $A_2 \xrightleftharpoons[k_{23}]{k_{32}} A_3$		$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= -k_{21} x_1, \\ \dot{x}_2 &= k_{21} x_1 - k_{32} x_2 + k_{23} x_3, \\ \dot{x}_3 &= k_{32} x_2 - k_{23} x_3.\end{aligned}$
6	$A_1 \xrightleftharpoons[k_{12}]{k_{21}} A_2,$ $A_2 \xrightleftharpoons[k_{23}]{k_{32}} A_3$		$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= -k_{21} x_1 + k_{12} x_2, \\ \dot{x}_2 &= k_{21} x_1 - (k_{32} + k_{12}) x_2 + k_{23} x_3, \\ \dot{x}_3 &= k_{32} x_2 - k_{23} x_3.\end{aligned}$
7	$A_1 \xrightarrow{k_{21}} A_2,$ $A_2 \xrightarrow{k_{32}} A_3,$ $A_3 \xrightarrow{k_{31}} A_1.$		$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= -k_{21} x_1 + k_{13} x_3, \\ \dot{x}_2 &= k_{21} x_1 - k_{32} x_2, \\ \dot{x}_3 &= k_{32} x_2 - k_{13} x_3.\end{aligned}$
8	$A_1 \xrightleftharpoons[k_{12}]{k_{21}} A_2,$ $A_2 \xrightarrow{k_{32}} A_3,$ $A_3 \xrightarrow{k_{13}} A_1.$		$\begin{aligned}\dot{x}_1 &= -k_{21} x_1 + k_{12} x_2 + k_{13} x_3, \\ \dot{x}_2 &= k_{21} x_1 - (k_{32} + k_{12}) x_2, \\ \dot{x}_3 &= -k_{32} x_2 - k_{12} x_3.\end{aligned}$

Окончание таблицы

N	Тип реакции	Граф	Динамическая модель
9	$A_1 \xrightleftharpoons[k_{12}]{k_{21}} A_2,$ $A_2 \xrightleftharpoons[k_{23}]{k_{32}} A_3,$ $A_3 \xrightleftharpoons[k_{31}]{k_{13}} A_1.$		$\dot{x}_1 = -k_{21}x_1 + k_{12}x_2 + k_{13}x_3,$ $\dot{x}_2 = k_{21}x_1 - (k_{32} + k_{12})x_2 + k_{23}x_3,$ $\dot{x}_3 = k_{32}x_2 - (k_{13} + k_{23})x_3.$
10	$A_1 \xrightleftharpoons[k_{12}]{k_{21}} A_2,$ $A_2 \xrightleftharpoons[k_{23}]{k_{32}} A_3,$ $A_3 \xrightleftharpoons[k_{31}]{k_{13}} A_1.$		$\dot{x}_1 = -(k_{21} + k_{31})x_1 + k_{12}x_2 + k_{13}x_3,$ $\dot{x}_2 = k_{21}x_1 - (k_{32} + k_{12})x_2 + k_{23}x_3,$ $\dot{x}_3 = k_{31}x_1 + k_{32}x_2 - (k_{13} + k_{23})x_3.$

Решению $x(t) = (x_1(t), x_2(t), x_3(t))$ системы $\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^3 a_{ij}x_j$, $i = 1, 2, 3$, с начальными условиями $x_i(0) = x_i^0 \geq 0$, принимаемому за оригинал, соответствует решение $X(p) = (X_1(p), X_2(p), X_3(p))$ алгебраической системы уравнений $pX_i - x_i = \sum_{j=1}^3 a_{ij}X_j$ для нахождения изображений по Лапласу $X_i(p) \doteq x_i(t)$, то есть решение системы

$$\begin{aligned} (p - a_{11})X_1 - a_{12}X_2 - a_{13}X_3 &= x_1^0, \\ -a_{21}X_1 + (p - a_{22})X_2 - a_{23}X_3 &= x_2^0, \\ -a_{31}X_1 - a_{32}X_2 + (p - a_{33})X_3 &= x_3^0. \end{aligned}$$

При условии, что все корни уравнения

$$\begin{vmatrix} p - a_{11} & -a_{12} & -a_{13} \\ -a_{21} & p - a_{22} & -a_{23} \\ -a_{31} & -a_{32} & p - a_{33} \end{vmatrix} = 0$$

третьей степени относительно p лежат в полуплоскости $\text{Re } p \leq 0$, решение $x(t) \doteq X(p)$ будет ограниченным. Если же хотя бы один корень этого уравнения принадлежит полуплоскости $\text{Re } p > 0$, то по крайней мере одна из функций $x_i(t)$ будет неограниченно расти, что противоречит смыслу развития химической реакции. Если уравнение имеет один отрицательный и два комплексно сопряженных корня с отрицательными действительными частями, то концентрации двух веществ будут изменяться по квазигармоническому закону [2].

Для примера реакции типа 10 (таблица) рассмотрим реакцию изомеризации, идущую в разбавленном растворе цимола в толуоле при 0°C , катализируемую хлоридом алюминия.

Установлено [3], что осуществляется обратимый переход орто-цимола в мета-цимол, мета-цимола в пара-цимол, пара-цимола в орто-цимол с относительными по отношению к k_{13} значениями констант скоростей:

$$k_{12} = 1,0, \quad k_{21} = 45,8, \quad k_{23} = 5,5, \quad k_{31} = 19,9, \quad k_{32} = 2,5$$

и поэтому в соответствии с графом 10

$$\begin{aligned} a_{11} &= -k_{21} - k_{31}, & a_{12} &= k_{12}, & a_{13} &= k_{13}, \\ a_{21} &= k_{21}, & a_{22} &= -k_{32} - k_{21}, & a_{23} &= k_{23}, \\ a_{31} &= k_{31}, & a_{32} &= k_{32}, & a_{33} &= -k_{13} - k_{23}. \end{aligned}$$

При начальных данных $x_1(0) = x_1^0 = 1, x_2(0) = x_2^0 = 0, x_3(0) = x_3^0 = 0$ получаем значения концентраций

$$\begin{aligned} x_1(t) &= 0,015 + 0,985e^{-66,6t}, \\ x_2(t) &= 0,678 + 0,010e^{-9t} - 0,688e^{-66,6t}, \\ x_3(t) &= 0,307 - 0,010e^{-9t} - 0,297e^{-66,6t}. \end{aligned}$$

С ростом концентрации $x_1(t), x_2(t), x_3(t)$ стремятся соответственно к 0,015; 0,678; 0,307.

Авторы благодарят И.А. Александрова за внимание к данной работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александрова С.Я., Кучер Р.В. О моделях гомогенных изотермических реакций // Докл. АН УССР. 1972. № 8. С. 717–721.
2. Александров И.А. Операционное исчисление и его применения. Томск: Изд-во ТГУ, 2013.
3. Allen R.H., Alfrey T., Yats D. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. No. 12.

Статья поступила 23.07.2013 г.

Aleksandrov A.I., Aleksandrova S.Ya., MATHEMATICAL MODELS OF MULTISTAGE CHEMICAL FIRST ORDER REACTIONS. Based on the proposed general method of a geometrical representation of chemical reactions, three-component reactions are classified and their graph and dynamic models are studied using the Laplace transform.

Keywords: chemical reaction rate, rate constant, kinetics matrix, graph of chemical reaction, Laplace transformation pairs.

REFERENCES

1. Aleksandrova S.Ya., Kucher R.V. O modelyakh gomogennykh izotermicheskikh reaktsiy // Dokl. AN USSR. 1972. No. 8. P. 717–721 (in Russian).
2. Aleksandrov I.A. Operatsionnoe ischislenie i ego primeneniya. Tomsk: Izd-vo TGU, 2013 (in Russian).
3. Allen R.H., Alfrey T., Yats D. // J. Amer. Chem. Soc. 1959. V. 81. No. 12.

ALEKSANDROV Aleksandr Igorevich (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

E-mail: aai8@ya.ru

ALEKSANDROVA Svetlana Yakovlevna (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

E-mail: alsya@ya.ru