

## ЗАЛЕЖНІСТЬ РІВНОВАЖНИХ ЗВ'ЯЗКІВ У ХІМІЧНІЙ КІНЕТИЦІ

Трищ В. Р., Вільбой М. О., Безносик Ю. О., Яблонський Г. С.

## ЗАВИСИМОСТЬ РАВНОВЕСНЫХ СВЯЗЕЙ В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

Трищ В. Р., Вильбой М. А., Безносик Ю. А., Яблонский Г. С.

## DEPENDENCE OF EQUILIBRIUM BONDS IN CHEMICAL KINETICS

Trishch V., Vilboi M., Beznosyk Yu., Yablonsky G.

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Київ, Україна

[trishch1212@gmail.com](mailto:trishch1212@gmail.com)

*Проведено моделювання зворотної чотирьох компонентної реакційної системи в програмному середовищі Mathcad. Показано, що константи рівноваги визначають залежне від часу поведінка конкретних співвідношень концентрації для будь-якої системи оборотних реакцій.*

**Ключові слова:** кінетика, перехідна реакція, процес термодинаміки, інваріанти часу, детальна рівновага, хімічна рівновага

*Проведено моделирование обратной четырех компонентной реакционной системы в программной среде Mathcad. Показано, что константы равновесия определяют зависящее от времени поведение конкретных соотношений концентрации для любой системы обратимых реакций.*

**Ключевые слова:** кинетика, переходная реакция, процесс термодинамики, инварианты времени, подробная равновесие, химическое равновесие

*The modeling of the inverse four-component reaction system in the Mathcad software environment is performed. It is shown that equilibrium constants determine the time-dependent behavior of particular ratios of concentrations for any system of reversible reactions.*

**Keywords:** kinetics, transient response, thermodynamics process, time invariants, detailed equilibrium, chemical equilibrium

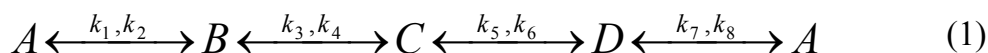
Хімічна кінетика є однією з головних частин теми хімічної термодинаміки та хімічної інженерії. Варто зазначити, що в основах фізичної хімії чітко розрізняють різницю між рівновагою в термодинаміці і рівновагою в хімічній кінетиці. Найбільш відомою проблемою кінетики є обчислення складу хімічної суміші, яка реагує в закритій системі нескінченно довго, тобто розрахунок хімічної рівноваги [1].

Розрахунок складу хімічної рівноваги є основою для вирішення багатьох проблем хімічної інженерії. Такі розрахунки проводяться на основі реакцій з відомими константами рівноваги або списком речовин з відомими термодинамічними потенціалами і використанням процедур мінімізації Гіббса.

В оборотній складній хімічній реакції рівновага виступає більш детально, тобто для кожного кроку швидкість вперед реакції дорівнює швидкості відповідної зворотної реакції [2].

Метою роботи є розгляд рівноважної системи та рішення кінетичних рівнянь чотирьох компонентної системи.

Розглянута зворотна мономолекулярна рівноважна реакційна система (1) з чотирьома речовинами:  $A$ ,  $B$ ,  $C$  та  $D$  (де константа  $k$  з не парними індексами - це швидкість прямих реакцій, а з парними – зворотних) [3].



Ці реакції не всі незалежні, так як реакція  $C - A = 0$  є сумою реакцій:  $B - A = 0$  і  $C - B = 0$ . Їхні константи швидкості так само не є незалежними, згідно принципу мікроскопічної оборотності, для кожної із реакцій повинні незалежно виконуватися умови рівноваги [4]. Таким чином, якщо  $K_i = k_i / k_{i+1}$ , то при рівновазі решти:

$$\frac{k_1}{k_2} = K_1; \quad \frac{k_3}{k_4} = K_2; \quad \frac{k_5}{k_6} = K_3; \quad \frac{k_7}{k_8} = K_4; \quad (2)$$

тобто

$$K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 1; \quad (3)$$

У відповідності закону діючих мас швидкість зміни кількості кожної речовини в реакційній системі (1) виражена рівнянням:

$$\begin{cases} \frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A + k_2 C_B - k_7 C_A + k_8 C_D \\ \frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_B - k_3 C_B + k_4 C_C \\ \frac{dC_C}{dt} = k_3 C_B - k_4 C_C - k_5 C_C + k_6 C_D \\ \frac{dC_D}{dt} = k_5 C_C - k_6 C_D + k_7 C_A - k_8 C_D \end{cases} \quad (4)$$

з початковими умовами:

$$t_1 = 1, \quad C_A = 1, \quad C_B = 0, \quad C_C = 0, \quad C_D = 0. \quad (5)$$

Кінетичні розрахунки були проведені в програмному середовищі *Mathcad* [5-6]. Нижче наведено деякі розрахунки в цьому середовищі.

При таких теоретичних константах:

$$k_1 = 4, \quad k_2 = 2, \quad k_3 = 6, \quad k_4 = 3, \quad k_5 = 6, \quad k_6 = 2, \quad k_7 = 12, \quad k_8 = 1. \quad (6)$$

Відповідно до системи рівнянь (1) та системи диференційних рівнянь (4) записую ліві частини системи диференційних рівнянь:

$$\begin{cases} fC_A(C_A, C_B, C_D) = -k_1 C_A + k_2 C_B - k_7 C_A + k_8 C_D \\ fC_B(C_A, C_B, C_C) = k_1 C_A - k_2 C_B - k_3 C_B + k_4 C_C \\ fC_C(C_B, C_C, C_D) = k_3 C_B - k_4 C_C - k_5 C_C + k_6 C_D \\ fC_D(C_A, C_C, C_D) = k_5 C_C - k_6 C_D + k_7 C_A - k_8 C_D \end{cases} \quad (7)$$

Записав складену систему диференційних рівнянь, яка буде змінюватися в часі (рис. 1).

$$\begin{pmatrix} t_i \\ cA_i \\ cB_i \\ cC_i \\ cD_i \end{pmatrix} := \begin{pmatrix} t_{i-1} + \Delta t \\ cA_{i-1} + fcA(cA_{i-1}, cB_{i-1}, cD_{i-1}) \cdot \Delta t \\ cB_{i-1} + fcB(cA_{i-1}, cB_{i-1}, cC_{i-1}) \cdot \Delta t \\ cC_{i-1} + fcC(cB_{i-1}, cC_{i-1}, cD_{i-1}) \cdot \Delta t \\ cD_{i-1} + fcD(cA_{i-1}, cC_{i-1}, cD_{i-1}) \cdot \Delta t \end{pmatrix}$$

Рис. 1. Складена система диференційних рівнянь в середовищі *Mathcad*

Розраховані концентрації речовин наведені на рисунку 2.

	1
1	1
2	0.936
3	0.876
4	0.821
5	0.769
6	0.721
7	0.676
8	0.635
9	0.596
10	0.56
11	0.526
12	0.494
13	0.465
14	0.438
15	0.412
16	...

	1
1	0
2	0.016
3	0.03
4	0.044
5	0.055
6	0.066
7	0.075
8	0.084
9	0.092
10	0.098
11	0.104
12	0.11
13	0.115
14	0.119
15	0.122
16	...

	1
1	0
2	0
3	$7.68 \cdot 10^{-4}$
4	$2.21 \cdot 10^{-3}$
5	$4.242 \cdot 10^{-3}$
6	$6.786 \cdot 10^{-3}$
7	$9.772 \cdot 10^{-3}$
8	0.013
9	0.017
10	0.021
11	0.025
12	0.029
13	0.034
14	0.038
15	0.043
16	...

	1
1	0
2	0.048
3	0.092
4	0.133
5	0.171
6	0.206
7	0.238
8	0.268
9	0.296
10	0.321
11	0.345
12	0.367
13	0.387
14	0.405
15	0.422
16	...

Рис. 2. Розраховані концентрації реагуючих речовин за системою диференційних рівнянь (4) в середовищі *Mathcad*

Відповідно до розрахованих концентрацій (які наведені на рис. 2), були побудовані графічні залежності даної системи рівнянь (1), а саме зміни концентрацій речовин відносно часу (рис. 3).

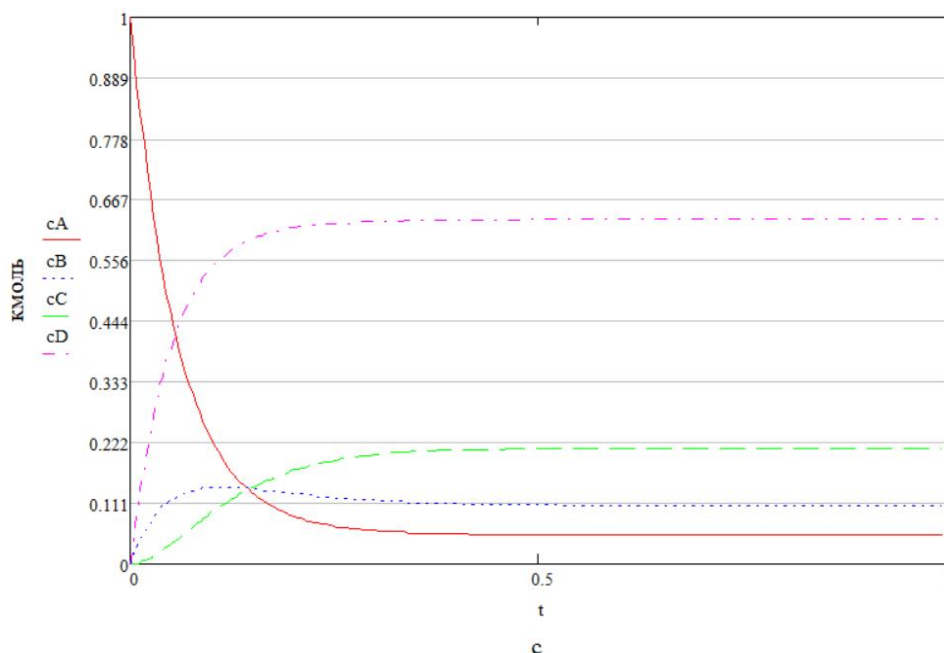


Рис. 3. Графічні залежності концентрації реагуючих речовин за часом проходження реакції в середовищі *Mathcad*

Аналогічно, було проведено кінетичні розрахунки для системи (1) при константах рівноваги (6) та нижче приведеними концентраціями речовин в початковий момент часу:

$$t_1 = 1, C_A = 0, C_B = 0, C_C = 1, C_D = 0; \quad (8)$$

Розраховані концентрації речовин наведені на рисунку 4.

	1		1		1		1				
cA =	1	0	cB =	1	0	cC =	1	1	cD =	1	0
	2	0		2	0.012		2	0.964		2	0.024
	3	$1.92 \cdot 10^{-4}$		3	0.023		3	0.93		3	0.047
	4	$5.526 \cdot 10^{-4}$		4	0.034		4	0.897		4	0.069
	5	$1.06 \cdot 10^{-3}$		5	0.043		5	0.866		5	0.089
	6	$1.696 \cdot 10^{-3}$		6	0.052		6	0.837		6	0.109
	7	$2.443 \cdot 10^{-3}$		7	0.061		7	0.809		7	0.128
	8	$3.284 \cdot 10^{-3}$		8	0.069		8	0.782		8	0.146
	9	$4.206 \cdot 10^{-3}$		9	0.076		9	0.757		9	0.163
	10	$5.196 \cdot 10^{-3}$		10	0.082		10	0.733		10	0.18
	11	$6.241 \cdot 10^{-3}$		11	0.089		11	0.71		11	0.195
	12	$7.333 \cdot 10^{-3}$		12	0.095		12	0.688		12	0.21
	13	$8.461 \cdot 10^{-3}$		13	0.1		13	0.667		13	0.225
	14	$9.616 \cdot 10^{-3}$		14	0.105		14	0.647		14	0.238
	15	0.011		15	0.109		15	0.628		15	0.251
	16	...		16	...		16	...		16	...

Рис. 4. Розраховані концентрації реагуючих речовин за системою диференціальних рівнянь (4) та початковими концентраціями (8) в середовищі *Mathcad*

Відповідно до розрахованих концентрацій (рис. 4), були побудовані графічні залежності системи рівнянь (1), а саме зміни концентрацій речовин відносно часу (рис. 5).

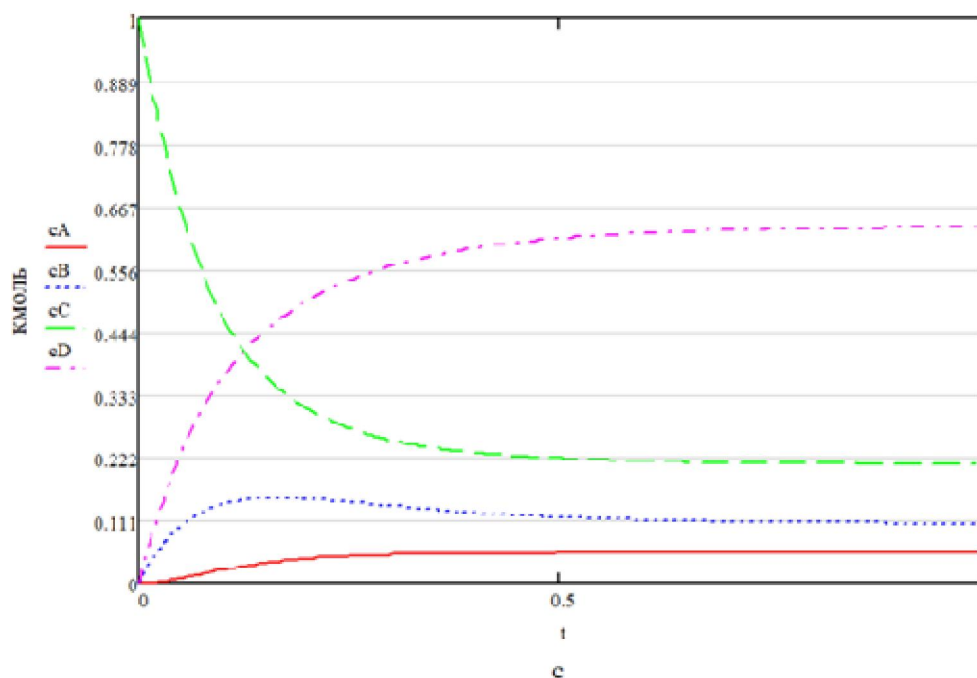


Рис. 5. Графічні залежності концентрації реагуючих речовин за часом проходження реакції в середовищі *Mathcad*

Також було проведено кінетичні розрахунки для системи (1) при константах рівноваги (6) та нижче приведеними концентраціями речовин в початковий момент часу:

$$t_1 = 1, C_A = 0, C_B = 0, C_C = 0, C_D = 1; \quad (9)$$

Розраховані концентрації речовин наведені на рисунку 6.

	1		1		1		1
1	0	1	0	1	0	1	1
2	$4 \cdot 10^{-3}$	2	0	2	$8 \cdot 10^{-3}$	2	0.988
3	$7.696 \cdot 10^{-3}$	3	$1.6 \cdot 10^{-4}$	3	0.016	3	0.977
4	0.011	4	$4.654 \cdot 10^{-4}$	4	0.023	4	0.966
5	0.014	5	$9.027 \cdot 10^{-4}$	5	0.03	5	0.955
6	0.017	6	$1.459 \cdot 10^{-3}$	6	0.036	6	0.945
7	0.02	7	$2.124 \cdot 10^{-3}$	7	0.043	7	0.935
8	0.022	8	$2.886 \cdot 10^{-3}$	8	0.049	8	0.926
9	0.025	9	$3.735 \cdot 10^{-3}$	9	0.054	9	0.917
10	0.027	10	$4.663 \cdot 10^{-3}$	10	0.06	10	0.909
11	0.029	11	$5.66 \cdot 10^{-3}$	11	0.065	11	0.901
12	0.031	12	$6.72 \cdot 10^{-3}$	12	0.07	12	0.893
13	0.032	13	$7.834 \cdot 10^{-3}$	13	0.075	13	0.885
14	0.034	14	$8.997 \cdot 10^{-3}$	14	0.079	14	0.878
15	0.035	15	0.01	15	0.084	15	0.871
16	...	16	...	16	...	16	...

Рис. 6. Розраховані концентрації реагуючих речовин за системою диференціальних рівнянь (4) та початковими концентраціями (9) в середовищі *Mathcad*

Відповідно до розрахованих концентрацій (рис. 6), були побудовані графічні залежності системи рівнянь (1), а саме зміни концентрацій речовин відносно часу (рис. 7).

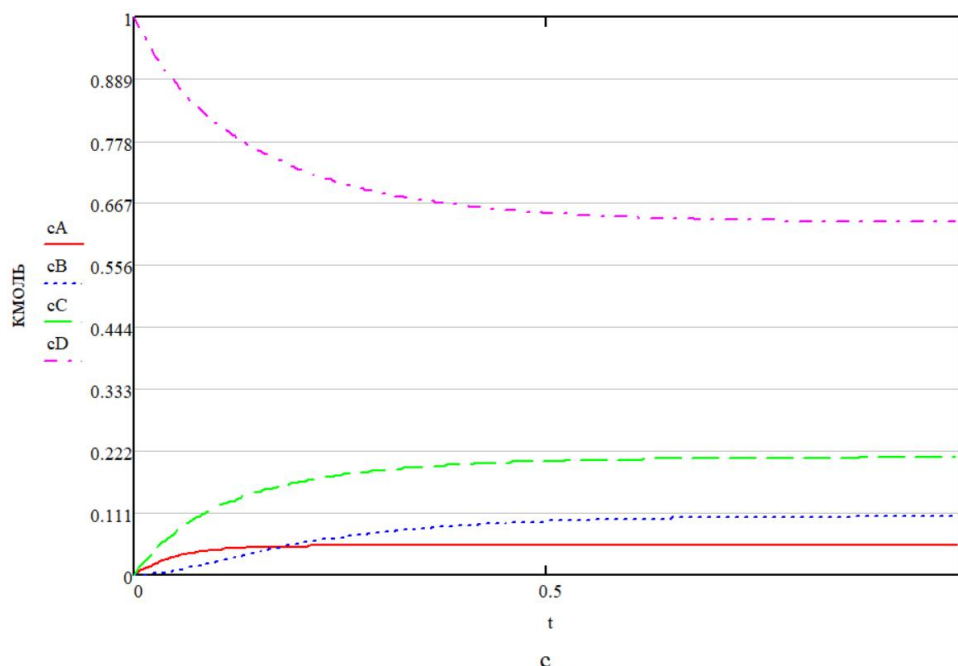


Рис. 7. Графічні залежності концентрації реагуючих речовин за часом проходження реакції в середовищі *Mathcad*

З вище наведених обчислень та рисунків з наведеними результатами можна робити висновки, що такі рівноважні системи можуть характеризуватися екстремальними точками від початкової концентрації до рівноваги.

Ці та інші подібні оборотні реакційні системи можуть бути корисні для дослідження та пояснення детальних механізмів нових типів каталітичних реакцій, їх подальшої оптимізації та управління.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Yablonsky G. S. Equilibrium relationships for non-equilibrium chemical dependencies / G. S. Yablonsky, D. Constales, G. V. Marin. // *Chemical Engineering Science*. – 2011. – №66. – С. 111–114.
2. Conservatively Perturbed Equilibrium (CPE) in chemical kinetics / G. S. Yablonsky, D. P. Branco, G. V. Marin, D. Constales. // *Chemical Engineering Science*. – 2019. – №196. – С. 384–390.
3. Безденежных А. А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. *Ленинград: "Химия", 1973. – 256 с.*
4. Арис Р. Анализ процесов в химических реакторах. *Л.: Химия, 1967. – 328 с.*
5. Бугаєва, Л. М., Бойко, Т. В., Безносик, Ю. О. Системний аналіз хіміко-технологічних комплексів: підручник. *Київ, Інтерсервіс, 2017. – 254 с.*
6. Бугаєва Л.М., Безносик Ю.О., Статюха Г.О. Системний аналіз хіміко-технологічних комплексів. Навчальний посібник, гриф МОН. *Київ, Політехніка, 2014. – 132 с*