УДК 544.4

**Устинов Д. М.**

учащийся 9 «Д» класса

МАОУ Гимназия № 34 им. Дмитрия Чумаченко

(г. Ростов-на-Дону, Россия)

# МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ВТОРОГО ПОРЯДКА С ИНТЕГРАЛЬНОЙ ЛОГАРИФМИЧЕСКОЙ ОБРАТНОЙ СВЯЗЬЮ

*Аннотация: в работе рассматривается феноменологическая математическая модель, предназначенная для описания изменения степени превращения реагента при прохождении температурного диапазона в неизотермическом реакторе. В качестве основы используется температурная зависимость константы скорости по уравнению Аррениуса, а влияние предыстории процесса учитывается интегральным членом с логарифмической зависимостью. Приведён вывод интегрального выражения с сохранением начального параметра регуляризации, разобраны условия корректного применения модели и выполнен условный численный расчёт. Отмечено, что предложенная зависимость является гипотезой, требующей размерностного согласования, калибровки и экспериментальной проверки.*

*Ключевые слова: химическая кинетика, неизотермический реактор, реакция второго порядка, уравнение Аррениуса, интегральная обратная связь, степень превращения, математическое моделирование.*

## ВВЕДЕНИЕ

Химические реакции в промышленных аппаратах редко протекают при неизменной температуре на всём протяжении процесса. При движении реакционной смеси через трубчатый реактор температура может изменяться вследствие выделения или поглощения теплоты, теплообмена со стенкой аппарата и изменения теплофизических свойств смеси. Поэтому количественное описание реакции требует учитывать не только концентрацию реагентов, но и температурную историю системы. Особенно заметно это проявляется в процессах, для которых константа скорости существенно зависит от температуры.

Одним из базовых приближений химической кинетики служит уравнение Аррениуса. Оно описывает экспоненциальное изменение константы скорости с обратной температурой и позволяет связать кинетические параметры с температурным режимом [1; 2]. Вместе с тем само уравнение Аррениуса не описывает тепловой баланс реактора и не учитывает автоматически возможную дезактивацию катализатора, ограниченность теплоотвода или другие механизмы замедления процесса. Для такого описания необходимо вводить дополнительные соотношения, обоснованные физической моделью либо экспериментальными данными.

В настоящей работе рассматривается альтернативная феноменологическая конструкция, в которой текущее изменение степени превращения связано с накопленным интегралом константы скорости. Логарифмическая функция используется как возможный математический способ ослабления влияния накопленного интегрального показателя. Такой подход не следует считать универсальным законом химической кинетики: он представляет собой модельную гипотезу, пригодность которой должна оцениваться на конкретном наборе экспериментальных данных.

Цель работы — записать модель в однозначной математической форме, вывести её интегральное следствие, пояснить смысл параметров и провести воспроизводимый условный расчёт. Для достижения цели рассматриваются реакция второго порядка, температурная зависимость константы скорости, интегральный член обратной связи и ограничения, необходимые для физически осмысленной интерпретации результата.

## 1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОСНОВНЫЕ ДОПУЩЕНИЯ

Рассмотрим условную реакцию вида $2A \rightarrow B$, протекающую в реакторе, в котором температура меняется от входного значения $T_1$ до выходного значения $T_2$. Степень превращения реагента обозначим $x(T)$. При принятой нормировке $x = 0$ соответствует начальному состоянию, а $x = 1$ — полному превращению исходного реагента. Концентрацию реагента на входе обозначим

$[A]_0$, объёмную скорость потока — v, константу скорости — k(T), а дополнительный калибровочный множитель — C.

Переход от координаты или времени к температуре в качестве независимой переменной допустим только при условии, что на рассматриваемом участке температура меняется монотонно либо рассматривается конкретная однозначная ветвь температурного профиля. Если температура сначала растёт, а затем падает, одно и то же значение T может соответствовать разным состояниям системы; в этом случае описания только через x(T) и интеграл по температуре может быть недостаточно. Для общего случая следует включить в модель время, координату вдоль реактора или полный энергетический баланс.

Далее принимаются следующие допущения: реакция описывается эффективной константой скорости k(T); исходная концентрация $[A]_0$ используется как фиксированный масштаб концентрации; температурный диапазон задан заранее; дополнительное сопротивление процесса представлено накопленным интегральным членом; параметры модели рассматриваются как калибруемые величины. Последнее означает, что уравнение не выводится непосредственно из одних только законов сохранения массы и энергии, а вводится как феноменологическое приближение.

Для температурной зависимости константы скорости используется стандартная форма уравнения Аррениуса:

$$k(T) = k_0 \, exp(\frac{-E_a}{R \cdot T})$$

Здесь $k_0$ — предэкспоненциальный множитель, $E_a$ — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура в кельвинах. Численное значение $k_0$ и единицы k(T) зависят от порядка реакции и выбранной формы кинетического закона. Для реакции второго порядка константа скорости имеет иные размерности, чем для реакции первого порядка; это необходимо учитывать при последующей калибровке.

## 2. ФОРМИРОВАНИЕ МОДЕЛИ С ИНТЕГРАЛЬНОЙ ОБРАТНОЙ СВЯЗЬЮ

Введём накопленный интеграл константы скорости от начальной температуры $T_1$ до текущей температуры T:

$$I_k(T) = \int_{T_1}^{T} k(\tau)\, d\tau$$

Величина $I_k(T)$ отражает суммарный вклад константы скорости на пройденном температурном интервале. Она не является сама по себе накопленной тепловой энергией: для получения энергии необходимо дополнительно учитывать тепловые эффекты реакции, массовый расход, теплоёмкость и теплообмен. Поэтому в данной работе интеграл трактуется как кинетический интегральный индикатор, а не как замена полноценного энергетического баланса.

Предполагается, что скорость изменения степени превращения по температуре пропорциональна $v[A]_0^2 Ck(T)$, но уменьшается по мере роста интегрального показателя $I_k(T)$. Введём положительный параметр $I_0$, который задаёт начальный масштаб и предотвращает обращение знаменателя в ноль при $T = T_1$. Тогда модельное дифференциальное уравнение записывается следующим образом:

$$\frac{dx}{dT} = v \cdot [A]_0^2 \cdot C \cdot \frac{k(T)}{I_k(T) + I_0}$$

В уравнении v — объёмная скорость потока; $[A]_0$ — начальная концентрация реагента; C — калибровочный параметр; k(T) — константа скорости при температуре T; $I_k(T)$ — интеграл константы скорости; $I_0 > 0$ — начальный параметр регуляризации. Чтобы левая часть соответствовала изменению безразмерной степени превращения, размерности произведения в правой части должны быть согласованы. Поскольку размерности v, k(T), $I_0$ и C зависят от принятого кинетического закона, C нельзя считать обычной теплоёмкостью без отдельного определения и указания единиц.

Начальное условие задаётся равенством $x(T_1) = 0$. При этом из определения интеграла следует $I_k(T_1) = 0$. Именно положительное значение $I_0$ делает правую часть уравнения конечной в начальной точке, позволяя выполнить интегрирование от $T_1$.

## 3. ИНТЕГРИРОВАНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ

После разделения переменных получаем выражение, в котором дифференциал степени превращения вынесен в левую часть:

$$dx = v \cdot [A]_0^2 \cdot C \cdot \frac{k(T)}{I_k(T) + I_0} dT$$

Интегрируем левую часть по x от 0 до $x(T_2)$, а правую — по температуре от $T_1$ до $T_2$. Поскольку v, $[A]_0$ и C в рамках рассматриваемого расчёта считаются постоянными, их можно вынести за знак интеграла:

$$\int_0^{x(T_2)} dx = v \cdot [A]_0^2 \cdot C \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{k(T)}{I_k(T) + I_0} dT$$

По определению $I_k(T)$ производная накопленного интеграла по верхнему пределу равна подынтегральной функции. Поэтому знаменатель $I_k(T) + I_0$ имеет производную k(T). Это позволяет выполнить замену переменной $u = I_k(T) + I_0$ и использовать формулу интегрирования $du/u = d \ln|u|$. Поскольку $I_0$ положительно, аргумент логарифма остаётся положительным на рассматриваемом интервале, если k(T) неотрицательна.

$$x(T_2) - x(T_1) = v \cdot [A]_0^2 \cdot C \cdot [ln(\frac{I_k(T_2) + I_0}{I_0}) ]$$

При начальном условии $x(T_1) = 0$ и равенстве $I_k(T_1) = 0$ интегральная зависимость принимает вид:

$$x(T_2) = v \cdot [A]_0^2 \cdot C \cdot ln(\frac{I_k(T_2) + I_0}{I_0})$$

Это выражение является результатом непосредственного интегрирования принятого дифференциального уравнения. В нём логарифм содержит отношение двух величин одинаковой размерности, поэтому его

аргумент безразмерен. Если положить $I_0 = 1$ в условно выбранной единице интеграла, формула может быть записана как произведение коэффициентов на $\ln(I_k(T_2) + 1)$, но только после фиксации единиц и масштаба. Нельзя корректно получить такую запись простым отбрасыванием $I_0$ как пренебрежимо малого: при стремлении $I_0$ к нулю отношение под логарифмом растёт без ограничения, и исходное выражение не переходит в конечный логарифм $\ln I_k$.

## 4. ФИЗИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНИМОСТИ

Логарифмическая зависимость растёт медленнее линейной. Поэтому в рамках предложенной модели накопленный интегральный показатель оказывает постепенно ослабевающее влияние на расчётное значение степени превращения. Такая математическая форма может быть полезна как эмпирическое описание систем, для которых наблюдаемая конверсия увеличивается с температурным воздействием, но прирост конверсии со временем или по мере прохождения температурного интервала становится менее выраженным.

Тем не менее наличие логарифма само по себе не доказывает, что в реакторе физически происходит тепловое насыщение или дезактивация катализатора. Закоксовывание, потеря активности катализатора, ограничения теплоотвода и термодинамическое равновесие имеют разные механизмы. Для описания дезактивации обычно требуется переменная активности катализатора, для теплового режима — уравнение энергетического баланса, а для равновесных ограничений — термодинамическая связь. В рассматриваемой модели эти процессы объединены лишь в эффективный калибровочный член и не разделяются по механизму.

Следовательно, модель разумно рассматривать как компактную зависимость для предварительных оценок либо для аппроксимации экспериментальной кривой после определения параметров. Проверка включает сравнение рассчитанных значений x с измеренной конверсией на нескольких температурных режимах, оценку ошибки, проверку сохранения диапазона $0 \leq x \leq 1$ и анализ устойчивости параметров. Если модель систематически выдаёт x <

0 или x > 1, это свидетельствует о недостаточной калибровке, неприменимости выбранного температурного диапазона или необходимости ввести ограничивающий механизм.

Отдельного внимания требует понятие неизотермического режима. Изменение T от $T_1$ до $T_2$ в данной постановке выступает независимой переменной, однако профиль температуры не рассчитывается самим уравнением кинетики. В полном описании реактора профиль T(z) или T(t) должен быть найден из совместного решения кинетического и энергетического уравнений. Поэтому представленная зависимость отвечает на более узкий вопрос: как меняется модельная конверсия при заданном температурном диапазоне и заданном значении интеграла k(T), если влияние предыстории процесса задаётся логарифмической обратной связью.

## 5. ЧИСЛЕННЫЙ ПРИМЕР

Рассмотрим условный расчёт при следующих параметрах: объёмная скорость потока v = 2 л/с, начальная концентрация $[A]_0$ = 1,5 моль/л, калибровочный коэффициент C = 0,03, значение интеграла $I_k(T_2)$ = 1500 Ar и начальный масштаб $I_0$ = 1 Ar. Обозначение Ar здесь является условной единицей конкретного примера, а не общепринятой единицей СИ. Для использования модели в экспериментальной работе необходимо дать однозначное определение единиц интеграла и калибровочного параметра.

Сначала вычислим квадрат начальной концентрации:

$$[A]_0^2 = (1{,}5)^2 = 2{,}25$$

Затем определим безразмерное отношение в аргументе логарифма:

$$(I_k(T_2) + I_0)/I_0 = (1500 + 1)/1 = 1501$$

Натуральный логарифм этого отношения равен приблизительно 7,31. Подставляя параметры в интегральную формулу, получаем:

$$x(T_2) = 2 \cdot 2{,}25 \cdot 0{,}03 \cdot ln(1501) \approx 0{,}987$$

В рамках выбранной параметризации расчётная степень превращения составляет $x \approx 0{,}987$, или около 98,7 %. Полученное значение находится в допустимом диапазоне от нуля до единицы. Однако пример является иллюстративным: он демонстрирует арифметику применения уравнения, но не подтверждает точность модели для конкретного химического реактора. Для такого вывода потребовались бы экспериментальные данные, сведения о температурном профиле, заданный кинетический закон и согласованные единицы всех параметров.

Показатель 98,7 % следует интерпретировать как результат модели при заданных входных значениях, а не как утверждение о фактической эффективности промышленного процесса. При иных значениях C, $I_0$, v или $[A]_0$ результат изменится. Кроме того, для реакции второго порядка реальная концентрация реагента в общем случае изменяется по ходу реакции, поэтому использование постоянной $[A]_0^2$ в качестве множителя является частью выбранного приближения. Если эксперимент показывает значительное истощение реагента, зависимость скорости от текущей концентрации следует включить в модель явно.

## 6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ДАЛЬНЕЙШИЕ ШАГИ

Основным математическим результатом работы является получение интегральной зависимости из заданного дифференциального уравнения. Переход к логарифму становится возможен благодаря тому, что производная накопленного интеграла $I_k(T)$ равна $k(T)$. При этом начальный параметр $I_0$ нельзя исключать без анализа предельного перехода: он определяет конечность выражения в начальной точке и масштаб аргумента логарифма. Использование отношения $(I_k + I_0)/I_0$ обеспечивает безразмерность логарифма и однозначность математической записи.

Для дальнейшего развития модели можно сопоставить три варианта: базовую кинетическую зависимость без интегрального члена; предложенную логарифмическую зависимость; модель, в которой концентрация и температура рассчитываются совместно с уравнением теплового баланса. Такое сравнение

должно выполняться на одном и том же наборе данных с помощью одинаковых критериев качества. В частности, можно оценить среднеквадратичную ошибку, абсолютные отклонения в конечной точке и способность модели правильно воспроизводить форму температурной зависимости.

Практическая последовательность проверки может включать измерение конверсии при нескольких заданных температурных профилях, определение k(T) либо оценку параметров уравнения Аррениуса, расчёт интеграла численным методом и подбор C и $I_0$ по части экспериментальных наблюдений. Затем модель проверяется на отдельном наборе данных, который не использовался при настройке. Такой подход позволяет избежать ситуации, когда хорошее совпадение на единственном примере ошибочно принимается за подтверждение универсальности формулы.

Следует также проверить чувствительность результата к начальному масштабу $I_0$. При фиксированном $I_k$ значение логарифма $\ln(1 + I_k/I_0)$ уменьшается при росте $I_0$ и увеличивается при его уменьшении. Поэтому параметры C и $I_0$ могут частично компенсировать влияние друг друга при калибровке. Для их однозначной оценки могут понадобиться дополнительные данные либо физически обоснованное ограничение на один из параметров. Это является важным направлением последующей работы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрена феноменологическая модель изменения степени превращения реакции второго порядка в заданном неизотермическом диапазоне. В качестве температурной зависимости константы скорости использовано уравнение Аррениуса, а влияние интегральной предыстории процесса представлено знаменателем с накопленным интегралом k(T) и положительным начальным параметром $I_0$. Непосредственное интегрирование привело к логарифмическому выражению для степени превращения.

Показано, что параметр $I_0$ необходимо сохранять в математическом выводе: корректная запись включает безразмерное отношение $(I_k(T_2) + I_0)/I_0$. Условный численный пример при заданных параметрах даёт $x \approx 0{,}987$. Вместе с

тем модель не следует считать установленным физическим законом без размерностного согласования, экспериментальной калибровки и сравнения с альтернативными описаниями. Дальнейшая работа должна быть направлена на проверку точности формулы, уточнение смысла параметров и включение явных энергетических и концентрационных зависимостей там, где этого требуют условия реального реактора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стромберг А. Г., Семченко Д. П. Физическая химия. — М.: Высшая школа, 2001. — 527 с.

2. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. — М.: Высшая школа, 1984. — 463 с.

**Dmitry M. Ustinov**

9th-grade student, class 9D

MAOU Gymnasium No. 34 named after Dmitry Chumachenko

(Rostov-on-Don, Russia)

## MATHEMATICAL MODEL OF NON-ISOTHERMAL SECOND-ORDER KINETICS WITH INTEGRAL LOGARITHMIC FEEDBACK

*Abstract: the paper considers a phenomenological mathematical model intended to describe the change in reactant conversion over a temperature interval in a non-isothermal reactor. The temperature dependence of the rate constant is represented by the Arrhenius equation, while process history is incorporated through an integral term with a logarithmic dependence. An integrated expression is derived while retaining the initial regularization parameter, the model assumptions and limitations are discussed, and an illustrative numerical calculation is provided. The proposed relationship is identified as a hypothesis that requires dimensional consistency, parameter calibration, and experimental validation.*

*Keywords: chemical kinetics, non-isothermal reactor, second-order reaction, Arrhenius equation, integral feedback, conversion, mathematical modelling.*