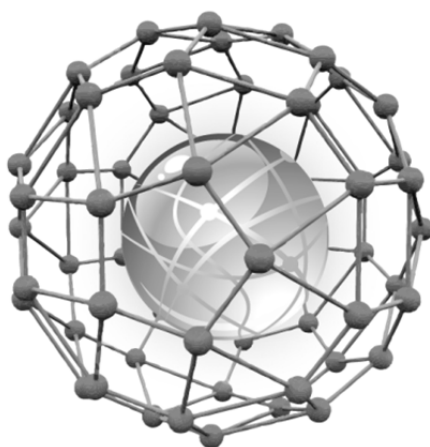


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический факультет

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

**Материалы Международной научной конференции
21–22 мая 2015 г.**

Том 1



**Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015**

УДК 519.6, 541.124/128

КОЛЕБАТЕЛЬНОСТЬ КОНЦЕНТРАЦИЙ И ЦИКЛЫ НА КИНЕТИЧЕСКИХ ГРАФАХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Александрова Светлана Яковлевна, канд. хим. наук, доцент кафедры физической и коллоидной химии, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: alsya8@ya.ru

Актуальность работы обусловлена экспериментально установленным наличием колебательных режимов изменения концентраций во времени для ряда сложных химических реакций. Цель работы – показать, что при наличии циклов на кинетических графах многостадийных химических реакций первого порядка возможны колебательные изменения концентраций во времени. Методы исследования: математическое моделирование многостадийных химических реакций первого порядка. Результаты: на основе использования общего метода геометрического представления трехкомпонентных и четырехкомпонентных реакций классифицированы и изучены их графические и динамические математические модели и получены условия колебательных концентраций.

Ключевые слова: граф химической реакции, цикл, кинетическая матрица, колебательность концентраций.

OSCILLATIONS OF CONCENTRATIONS AND CYCLES ON KINETICS GRAPHS OF CHEMICAL REACTIONS

Svetlana Ya. Aleksandrova, Ph.D., Associate Professor of Department of Physical and Colloid Chemistry, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: alsya8@ya.ru

Relevance of the work is stipulate for experiments establish presence oscillate regimes of concentrations changes in time for row complicated chemical reactions. The results: based on the proposed general method of geometrical representation of chemical three-component and four-component reactions are classified and their graph and dynamic mathematical models are studied; Conditions oscillations of concentrations received.

Key words: graph of chemical reaction, cycle, kinetics matrix, oscillations of concentrations.

Одной из сильных сторон математического моделирования химических реакций является возможность изучения явлений, трудноуловимых экспериментом. Известно, что колебательные процессы играют важную роль в механизмах биологических явлений (колебания биосинтеза белка, работа сердца, сокращение мышц и другие процессы). Причины этих явлений связывают с осуществлением в таких системах периодических химических реакций. Закономерности возникновения колебательных режимов в сложных реакциях (автокаталитических, неизотермических) изучались достаточно давно [1, 2]. В работе [3] отмечается, что в произвольной системе химических реакций первого порядка колебания концентраций отсутствуют. Теория графов давно используется в химии [4].

Колебательность концентраций x_i веществ A_i имеет место, если изменения во времени x_i принимают как положительные, так и отрицательные значения. Рассматриваемая кинетическая задача состоит в исследовании решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений $\dot{X} = KX$, $t > 0$, где $X = (x_1(t), \dots, x_n(t))$ – матрица-столбец концентраций, $K = (k_{ij})$ – матрица кинетических коэффициентов – кинетическая матрица. Все элементы матрицы K , стоящие не на главной диагонали, неотрицательны, сумма элементов каждого столбца матрицы K равна нулю. Поскольку $\det K = 0$, а ранг кинетической матрицы равен $n - 1$, то одно из характеристических чисел матрицы K равно нулю [5].

Показано, что при наличии циклов на кинетическом графе реакции (второго и третьего порядка для систем химических реакций с участием трех и четырех веществ, соответственно) возможны колебательные изменения концентраций во времени. Критерий колебательности для реакций с участием трех веществ выражается неравенством $(k_1 + k_2 + k_3)^2 < 4 k_1 k_3$, где $k_1 = k_{12} - k_{13}$, $k_2 = k_{21} - k_{23}$, $k_3 = k_{31} - k_{32}$.

Основу многих промышленных процессов составляют последовательные химические реакции. Небольшого изменения в значениях констант скоростей может быть достаточно для развития колебательных режимов даже в рассматриваемых системах с последовательными реакциями первого порядка с участием трех или четырех веществ, если на кинетических графах этих реакций есть циклы. При решении систем дифференциальных уравнений, представляющих собою динамические математические модели последовательных реакций первого порядка, появляются случаи, требующие использования функций комплексного переменного. На кинетических графах каталитических реакций всегда есть циклы. Каталитики шутят: «Природа не изобрела колеса, зато создала каталитический цикл». При определенном сочетании констант скоростей элементарных стадий возникнет колебательность концентраций, что может иметь как отрицательное значение, так и положительное, ведь возможен и отбор продуктов реакции на максимуме колебаний.

Список литературы

1. Жаботинский А.М. Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974. 179 с.
2. Яблонский Г.С. Химическая и биологическая кинетика. М.: Изд-во МГУ, 1983. 234 с.
3. Уэй Дж. Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции / Дж. Уэй, Ч. Протер. М.: Мир, 1965. – С. 68.
4. Яцимирский К.Б. Применение метода графов в химии. Киев: Изд-во «Наукова думка», 1971. 36 с.
5. Александров А.И. Математические модели многостадийных химических реакций первого порядка / А.И. Александров, С.Я. Александрова // Вестник Томского государственного университета. 2014. № 1 (27). С. 5-10.

References

1. Zhabotinskiy A.M. Concentracionnye avtokolebaniya. M.: Nauka, 1974. 179 s.
2. Yablonskiy G.S. Khimicheskaya i biologicheskaya kinetika. M.: Izd-vo MGU, 1983. 234 s.
3. Uai J. Kataliz. Polifunkcionalnuye katalizatory i slozhnuye reakcii / J. Uai, Ch. Proter. M.: Mir, 1965. – S. 68.
4. Yacimirskiy K.B. Primeneniye metoda grafov v khimii. Kiev: "Naukova dymka", 1971. 36 s.
5. Aleksandrov A.I. Matematicheskiye modeli mnogostadiynuh khimicheskikh reakciy pervogo poryadka / A.I. Aleksandrov, S.Ya. Aleksandrova // Vestnik Tomskogo gosydarstvennogo universiteta. 2014. No 1 (27). S. 5–10.

УДК 541.123.3:546.241

РОЛЬ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРОВ

Алиев Зия Сахаведдин оглы, д-р физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., Институт катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, AZ-1143, Азербайджан, Баку, пр. Г. Джавида, 113,
E-mail: ziyasaliev@gmail.com

Амирасланов Имамаддин Раджабали оглы, канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр, Институт физики НАН Азербайджана, AZ-1143, Азербайджан, Баку, пр. Г. Джавида, 131, E-mail: iamiraslan@gmail.com

Чулков Евгений Владимирович, д-р физ.-мат., профессор, Международный центр Физики Доностаи, Сан-Себастьян, Испания, E-mail: evguenivladimirovich.tchoulkov@ehu.es

Бабанлы Магомед Баба оглы, член-корр. НАНА, д-р хим. наук, профессор, зам директора Института катализа и неорганической химии НАН Азербайджана, AZ-1143, Азербайджан, Баку, пр. Г. Джавида, 113, E-mail: babanly_mb@rambler.ru

Актуальность работы обусловлена перспективностью топологических изоляторов для применения в спинтронике и квантовых компьютерах.

Цель работы заключалась в разработке нового подхода к изучению фазовых равновесий в системах с образованием слоистых фаз с тетрадимитоподобной структурой.

Методы исследования: дифференциальный-термический анализ (ДТА), рентгенфазовый анализ (РФА), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).