

1 Кинетика реакций приближения

1.1 Аналитические решения для $A(t)$, $B(t)$ и $C(t)$

1. Система уравнений:

$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A + k_2 B \quad (1)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - (k_2 + k_3) B \quad (2)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_3 B$$

$$A + B + C = A_0 \quad (3)$$

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}, \quad M = \begin{pmatrix} -k_1 & k_2 \\ k_1 & -(k_2 + k_3) \end{pmatrix}$$

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = M\mathbf{x}$$

↓

$$\det(M - \lambda I) = 0$$

↓

$$\lambda^2 + (k_1 + k_2 + k_3)\lambda + k_1 k_3 = 0$$

$$\lambda_{1,2} = -\frac{k_1+k_2+k_3}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{(k_1+k_2+k_3)^2 - 4k_1 k_3}$$

$$A(t) = A_0 \frac{(k_1 + \lambda_1)e^{\lambda_2 t} - (k_1 + \lambda_2)e^{\lambda_1 t}}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad (4)$$

$$B(t) = A_0 \frac{k_1}{\lambda_1 - \lambda_2} (e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t}) \quad (5)$$

$$C(t) = A_0 \frac{\lambda_1(1 - e^{\lambda_2 t}) - \lambda_2(1 - e^{\lambda_1 t})}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad (6)$$

1.2 Квазистационарное приближение для $B(t)$

$$\frac{dB}{dt} \approx 0 \Rightarrow k_1 A - (k_2 + k_3)B \approx 0$$
$$\Downarrow$$

$$B(t) \approx \frac{k_1}{k_2 + k_3} A(t)$$

1.3 Квазиравновесное приближение

Стадии $A \rightleftharpoons B$ должны быть **быстрыми**, а превращение $B \rightarrow C$ — **медленным**:

$$k_1 \gg k_3, \quad k_2 \gg k_3 \Rightarrow k_1 A \approx k_2 B$$
$$\Downarrow$$

$$B(t) \approx \frac{k_1}{k_2} A(t)$$

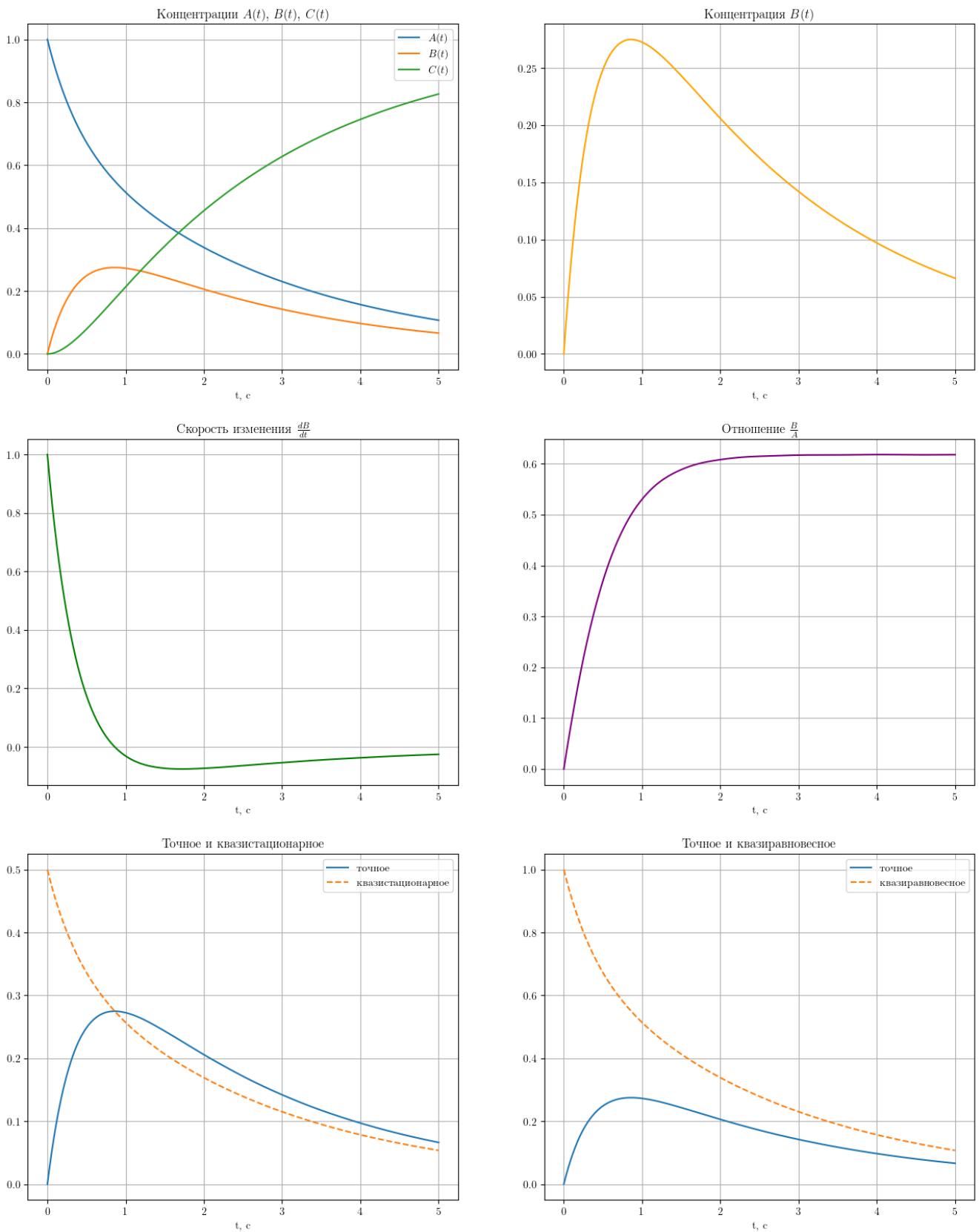


Рис. 1: $k_1 = k_2 = k_3 = 1$

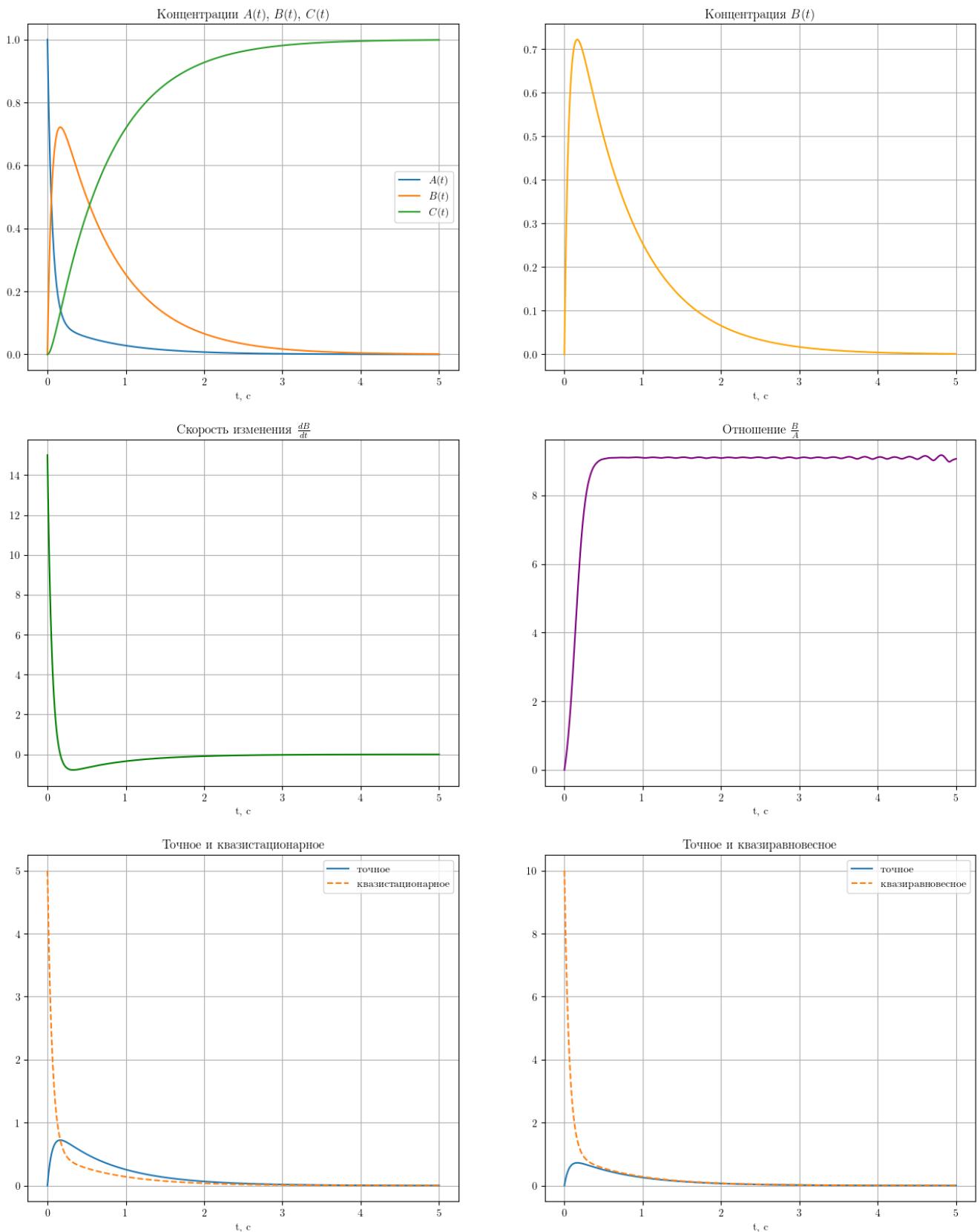


Рис. 2: $k_1 \gg k_2, k_3$ ($k_1 = 15$, $k_2 = 1.5$, $k_3 = 1.5$)

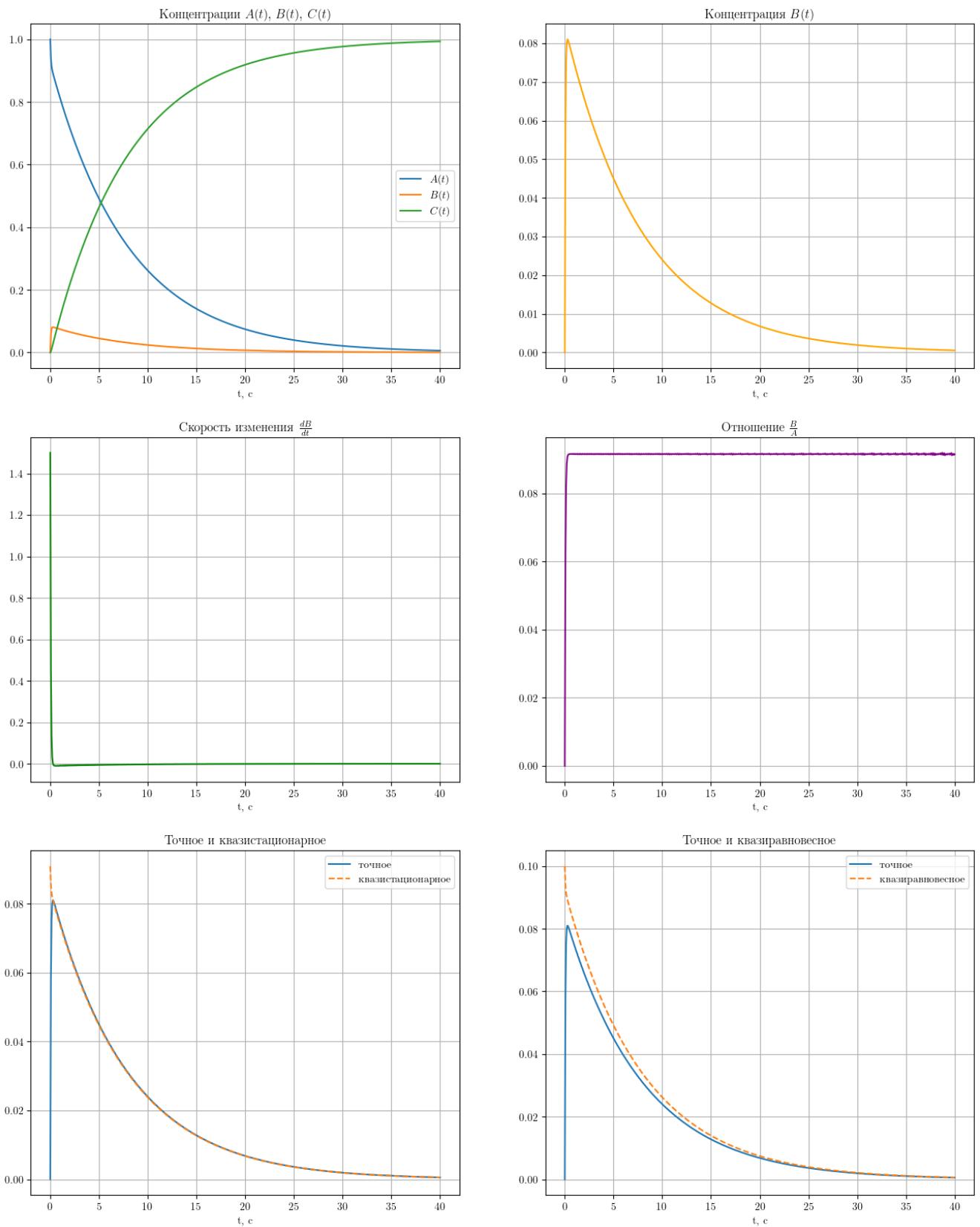


Рис. 3: $k_2 \gg k_1, k_3$ ($k_1 = 1.5$, $k_2 = 15$, $k_3 = 1.5$)

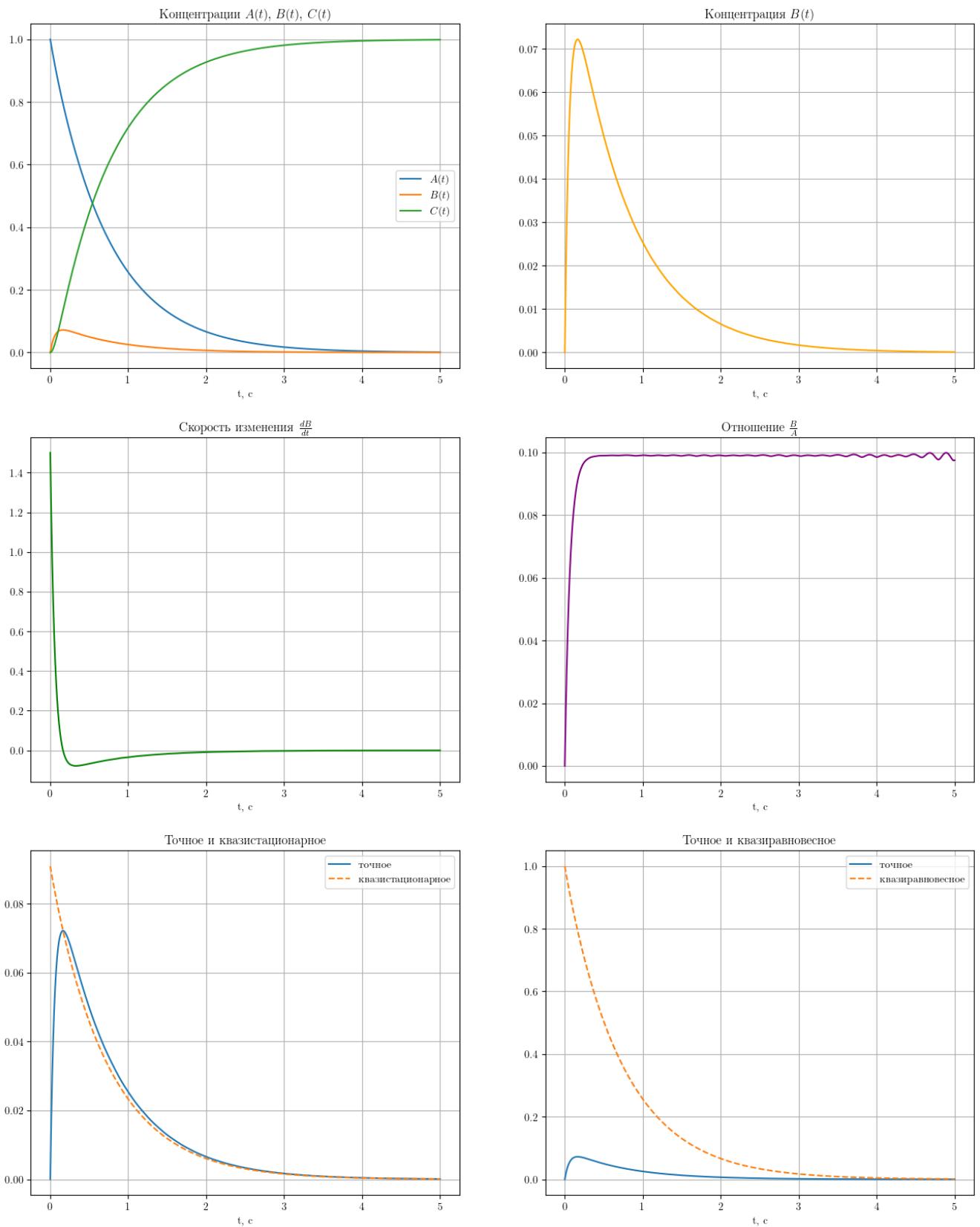


Рис. 4: $k_3 \gg k_1, k_2$ ($k_1 = 1.5$, $k_2 = 1.5$, $k_3 = 15$)

1.4 Общие выводы

Таблица 1: Сравнение режимов для различных условий

Условие	Квазистационар	Квазиравновесие
$k_1 = k_2 = k_3 = 1$	×	×
$k_1 \gg k_2, k_3$ ($k_1 = 15, k_2 = 1.5, k_3 = 1.5$)	×	✓
$k_2 \gg k_1, k_3$ ($k_1 = 1.5, k_2 = 15, k_3 = 1.5$)	✓ (лучше)	✓
$k_3 \gg k_1, k_2$ ($k_1 = 1.5, k_2 = 1.5, k_3 = 15$)	✓	×

- Для схемы $A \rightleftharpoons B \rightarrow C$ аналитические решения имеют вид суммы экспонент с константами затухания $\lambda_{1,2} < 0$.
- Квазиравновесное приближение справедливо, когда:

$$k_1 \gg k_3, \quad k_2 \gg k_3.$$

- Квазистационарное приближение для B справедливо, когда:

$$k_2 + k_3 \gg k_1.$$

- Численные графики подтверждают:

- квазиравновесие хорошо работает в случаях 2 и 3;
- квазистационарность хорошо работает в случаях 3 и 4;
- оба приближения плохо работают в случае 1.