

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Д. А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ

ПЕРИОДИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КИНЕТИКЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ
РЕАКЦИЙ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 13 X 1939)

Рассмотрим автокаталитическую реакцию с участием двух активных промежуточных продуктов X и Y, причем продукт X образуется автокаталитически из исходного вещества A, а продукт Y — так же автокаталитически из продукта X.

Эта схема может быть представлена следующими химическими уравнениями:



где A обозначает исходные вещества и B — конечные продукты реакции. Соответствующие кинетические уравнения будут

$$\frac{dx}{dt} = k_1 ax - k_2 xy, \quad (1)$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2 xy - k_3 ay, \quad (2)$$

где k_1, k_2, k_3 — константы скоростей реакций (I), (II), (III) и a, x, y — концентрации веществ A, X, Y.

Система уравнений (1), (2) обладает весьма необычными свойствами. Она описывает кинетический процесс, протекающий периодическим образом.

Пока концентрация X меньше «критического» значения

$$x_{кр} = \frac{k_3 a}{k_2}, \quad (3)$$

$\frac{dy}{dt}$ согласно (2) остается отрицательной и концентрация Y уменьшается.

Если x превышает критическое значение, то $\frac{dy}{dt}$ положительна и y возрастает со временем.

С другой стороны, если y меньше критического значения

$$y_{кр} = \frac{k_1 a}{k_2}, \quad (4)$$

то согласно (1) $\frac{dx}{dt}$ положительна и x возрастает. При y , большем $y_{кр}$, $\frac{dx}{dt}$ отрицательна и x уменьшается со временем.

Пусть вначале x и y меньше, чем $x_{кр}$ и $y_{кр}$. Тогда x будет возрастать, а y уменьшаться. Но y уменьшается только до тех пор, пока x не достигнет критического значения. После того как x достигнет этого значения, концентрация y начнет возрастать. Когда она достигнет своего критического значения, $\frac{dx}{dt}$ делается отрицательной и x начнет уменьшаться. Когда x снова достигнет своего критического значения и делается меньше $x_{кр}$, y начнет уменьшаться и т. д.

Процесс представляет собою, вообще говоря, род нелинейных колебаний вокруг положений равновесия $x_{кр}$ и $y_{кр}$. Если начальные значения x и y мало отличаются от $x_{кр}$ и $y_{кр}$, т. е. для случая химических колебаний малой амплитуды, эти колебания становятся приближенно линейными.

Введя переменные

$$\xi = x - x_{кр}, \quad (5)$$

$$\eta = y - y_{кр}, \quad (6)$$

мы можем привести уравнения (1) и (2) к виду:

$$\frac{d\xi}{dt} = -k_3 a \eta - k_2 \xi \eta, \quad (7)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = k_1 a \xi + k_2 \xi \eta. \quad (8)$$

Считая ξ и η малыми и пренебрегая произведением этих двух малых величин, получаем

$$\frac{d\xi}{dt} = -k_3 a \eta, \quad (9)$$

$$\frac{d\eta}{dt} = k_1 a \xi, \quad (10)$$

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = -k_3 a \frac{d\eta}{dt} = -k_1 k_3 a^2 \xi, \quad (11)$$

$$\frac{d^2\eta}{dt^2} = k_1 a \frac{d\xi}{dt} = -k_1 k_3 a^2 \eta. \quad (12)$$

Таким образом для случая малых амплитуд мы получаем простые гармонические колебания типа

$$\xi = \xi_0 \sin \sqrt{k_1 k_3} at, \quad (13)$$

$$\eta = -\eta_0 \cos \sqrt{k_1 k_3} at \quad (14)$$

(здесь мы приняли для $t=0$, $x = x_{кр}$, $y < y_{кр}$).

Рассмотренный механизм имеет, повидимому, значение для процессов окисления высших углеводов и может объяснить замечательные явления двухстадийного воспламенения⁽¹⁾. Роль продукта X играют в этом случае органические перекиси, роль продукта Y — альдегиды. Процесс в холодном пламени должен иметь колебательный характер, что при известных условиях, повидимому, подтверждается экспериментом.

Более подробный разбор явлений холоднопламенного окисления углеводов с точки зрения предлагаемой теории будет опубликован отдельно.

Возможность колебательных процессов в кинетике окислительных реакций представляет общий интерес [см. ссылки на литературу⁽²⁻⁸⁾].

Есть основания ожидать, что процессы такого рода должны протекать в живых организмах.

Существование ритма есть существенная характерная черта жизненных явлений. Поскольку фундаментальные биологические процессы не механические и не электрические, но химические, основой хорошо известных механических и электрических ритмов жизни должны быть химические ритмы, связанные с процессами, подобными описанным здесь.

Институт химической физики
Ленинград

Поступило
22 X 1939

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Нейман, Успехи химии, 7, 341 (1938). ² Quincke, Wied. Ann., 35, 614 (1888). ³ Bernstein, Pflüg. Arch., 80, 628 (1900). ⁴ Ostwald, Vorlesungen über Naturphilosophie, Leipzig, S. 274, 315, 352 (1902). ⁵ Lotka, ZS. phys. Chemie, 72, 508 (1910); 80, 159 (1912). ⁶ Hirniak, ZS. phys. Chemie, 75, 675 (1910). ⁷ Skrabal, ZS. phys. Chemie, 6, 382 (1930). ⁸ Kremann, Die periodischen Erscheinungen in der Chemie, Sammlung chemischer Vorträge, 19, 289, Stuttgart (1913).