

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР Л. И. СЕДОВ

**ОБ ОБЩЕМ ВИДЕ УРАВНЕНИЙ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ  
РЕАКЦИЙ В ГАЗАХ**

Рассмотрим смесь газов, составленную из  $q$  компонент.

Мы примем, что элементарные частицы (молекулы, атомы, ионы и т. п.), составляющие компоненты газа, могут различаться между собой химическими или физическими свойствами, которые существенны в изучаемых явлениях. Например: в некоторых случаях мы можем рассматривать молекулы одного и того же вещества, но с различными уровнями энергии колебательных степеней свободы, как частицы, принадлежащие к различным компонентам.

Далее предположим, что для описания интересных нас эффектов можно пользоваться статистическими средними и что с помощью статистических закономерностей каждую из компонент и смесь в целом можно заменить материальными континуумами, наделенными соответствующими свойствами и заполняющими некоторый объем пространства непрерывно. Иначе говоря, воспользуемся основными посылками механики сплошных сред.

Выделим некоторый объем  $V$  и обозначим через  $m_1, m_2, \dots, m_q$  массы составляющих газов, находящихся в момент  $t$  внутри этого объема. В дальнейшем мы предположим, что объем  $V$  физически бесконечно мал.

Плотности компонент в смеси представляются формулами:

$$\rho_1 = m_1/V, \quad \rho_2 = m_2/V, \quad \dots, \quad \rho_q = m_q/V. \quad (1)$$

Масса и плотность смеси в целом определяются равенствами:

$$m = m_1 + m_2 + \dots + m_q, \quad \rho = m/V. \quad (2)$$

Плотности  $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_q$  рассмотрим как дополнительные параметры, характеризующие свойства смеси — суммарного континуума, для которого мы составим основные уравнения механики и термодинамики.

Для фиксированных частиц смеси при наличии диффузии обычное понятие подвижного объема с точки зрения Лагранжа теряет свой смысл, так как компоненты смеси двигаются друг относительно друга. Подвижные объемы для различных компонент, совпадающие в момент  $t_0$ , будут различными в другие моменты времени.

Обозначим через  $\bar{v}_1, \bar{v}_2, \dots, \bar{v}_q$  скорости точек компонент. Скорость  $\bar{v}$  точек континуума, заменяющего смесь в целом, определим формулой:

$$\rho \bar{v} = \rho_1 \bar{v}_1 + \rho_2 \bar{v}_2 + \dots + \rho_q \bar{v}_q. \quad (3)$$

Вместо скоростей  $\bar{v}_i$ , можно ввести векторы потока диффузии

$$\bar{J}_i = \rho_i (\bar{v} - \bar{v}_i).$$

Зависимость  $\bar{J}_i$  от распределения параметров состояния и состава можно определить из опытов или с помощью кинетической теории материи.

Обозначим через  $dm_i^{(1)}/dt$  производную по времени от массы  $i$ -й компоненты в объеме  $V$  движущемся с полем скоростей  $\bar{v}_i$  и через  $dm_i/dt$  — в объеме  $V$  движущемся с полем скоростей  $\bar{v}$ .

Для этих производных имеем:

$$\frac{dm_i^{(1)}}{dt} = \left( \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div} \rho_i \bar{v}_i \right) V, \quad (4)$$

$$\frac{dm_i}{dt} = \left( \frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div} \rho_i \bar{v} \right) V = \frac{dm_i^{(1)}}{dt} + V \operatorname{div} \bar{J}_i. \quad (5)$$

Производная  $dm_i^{(1)}/dt$  может отличаться от нуля за счет химического и физического взаимодействия компонент смеси.

Уравнение балансов для  $r$  реакций, проходящих в объеме  $V$ , можно написать в следующем виде:

$$\frac{dm_i^{(1)}}{dt} = M_i \sum_{\alpha=1}^r \nu_{i\alpha} m v_{\alpha}, \quad (6)$$

где  $M_i$  — молярные массы;  $\nu_{i\alpha}$  — стехиометрические коэффициенты. По определению величина  $m v_{\alpha}$  называется скоростью реакции с номером  $\alpha$ .

Из закона сохранения массы  $m$  следуют известные соотношения:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \bar{v} = 0, \quad \sum_{i=1}^q M_i \nu_{i\alpha} = 0 \quad (\alpha = 1, 2, \dots, r). \quad (7)$$

Если диффузии нет ( $\bar{v} = \bar{v}_i$ ), то для подвижного объема  $V$  величины  $m_i$  и  $v_{\alpha}$  можно рассматривать как функции от времени, поэтому соотношение (6) можно проинтегрировать по  $t$ , после чего получим:

$$m_i - m_{i0} = m M_i \sum_{\alpha=1}^r \nu_{i\alpha} \xi_{\alpha} \quad \text{или} \quad \rho_i = \rho \left[ \frac{m_i v}{m} + M_i \sum_{\alpha} \nu_{i\alpha} \xi_{\alpha} \right]. \quad (8)$$

Отношения  $m_{i0}/m$  дают концентрации составляющих смеси в начальном моменте времени, для которого  $\xi_{\alpha} = 0$ .

Обычное уравнение неразрывности для движения смеси при наличии диффузии заменится уравнениями:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div} \rho_i \bar{v} = \rho M_i \sum_{\alpha} \nu_{i\alpha} v_{\alpha} + \operatorname{div} \bar{J}_i, \quad (9)$$

которые приложимы к рассмотрению любых смесей, когда составляющие можно считать распределенными непрерывно в пространстве. В эти уравнения входят величины  $v_{\alpha}$ , которые должны определяться из дополнительных физико-химических соотношений.

Уравнения теоремы живых сил и закона сохранения энергии для масс, занимающих объем  $V$  в момент  $t$ , можно написать в виде:

$$dE = dA^{(e)} + dA^{(i)}, \quad (10)$$

$$dE + d\mathcal{G} = dA^{(e)} + dQ, \quad (11)$$

где  $E$  — кинетическая энергия,  $\mathcal{E}$  — внутренняя энергия,  $dA^{(e)}$  — элементарная работа внешних сил,  $dA^{(i)}$  — элементарная работа внутренних сил,  $dQ$  — приток тепла извне (например от теплопроводности). Из уравнений (10), (11) следует уравнение притока тепла

$$dQ = d\mathcal{E} + dA^{(i)}. \quad (12)$$

Для жидкостей и газов с учетом сил вязкости работа внутренних сил представится в форме:

$$dA^{(i)} = mp d \frac{1}{\rho} - VP dt, \quad (13)$$

где  $p$  — давление, а  $-VP dt$  — работа внутренних сил, зависящих от вязкости.

Рассмотрим теперь смесь совершенных газов и воспользуемся следующими закономерностями:

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_q, \quad (14)$$

где  $p_i$  — парциальные давления,

$$p_i = m_i RT / M_i V = \rho_i RT / M_i, \quad (15)$$

$T$  — температура. Мы примем, что в явлениях, неравновесных за счет каких-либо обстоятельств, температура определена через среднюю энергию поступательных скоростей молекул, считая, что распределение поступательных скоростей молекул равновесное.

$$\mathcal{E} = \sum_{i=1}^q \frac{m_i}{M_i} \left( e_i^0 + \int_{T_0}^T c_{vi} dT \right), \quad (16)$$

$e_i^0$  — постоянные, характерные для природы  $i$ -й компоненты,  $c_{vi}$  — молярная теплоемкость при постоянном объеме.

И, наконец, формула для энтропии

$$S = \sum_{i=1}^q \frac{m_i}{M_i} \left( s_i^0 + \int_{T_0}^T \frac{c_{pi} dT}{T} - R \ln p_i \right), \quad (17)$$

где  $s_i^0$  — постоянные,  $c_{pi}$  — молярная теплоемкость при постоянном давлении,  $c_{pi} - c_{vi} = R$ .

Уравнение (12) для смеси совершенных газов можно представить в виде:

$$dQ = TdS + mRT \sum_{\alpha=1}^r \ln \left[ \frac{p_1^{\gamma_{1\alpha}} p_2^{\gamma_{2\alpha}} \dots p_q^{\gamma_{q\alpha}}}{k_1^{\gamma_{1\alpha}} k_2^{\gamma_{2\alpha}} \dots k_q^{\gamma_{q\alpha}}} \right] v_\alpha dt + \\ + VRT \sum_{i=1}^q \frac{\text{div } \bar{J}_i}{M_i} \ln \frac{p_i}{k_i} dt - PV dt, \quad (18)$$

где

$$k_i = \exp \left[ \frac{s_i^0}{R} + \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \frac{c_{pi} dT}{T} - \frac{e_i^0 + RT_0 + \int_{T_0}^T c_{vi} dT}{RT} \right]. \quad (19)$$

Если можно считать теплоемкости постоянными, то величины  $k_i$  представятся формулами:

$$k_i = \left( \frac{T}{T_0} \right)^{\frac{\gamma_i}{\gamma_i - 1}} A_i e^{-\frac{U_i}{RT}}, \quad \gamma_i = \frac{c_{pi}}{c_{vi}}, \quad A_i = e^{\frac{s_i^0 - c_{vi} T_0}{R}}, \quad U_i = e_i^0 - c_{vi} T_0. \quad (20)$$

Если мы пренебрежем вязкостью и диффузией, то для равновесно обратимых, независимых реакций должны выполняться следующие соотношения:

$$p_1^{\nu_{1\alpha}} p_2^{\nu_{2\alpha}} \dots p_q^{\nu_{q\alpha}} = k_1^{\nu_{1\alpha}} k_2^{\nu_{2\alpha}} \dots k_q^{\nu_{q\alpha}} \quad (\alpha=1, 2, \dots, r), \quad (21)$$

представляющие собой закон действующих масс Гульдберга — Вааге. Обозначим через  $\nu'_{i\alpha} = \nu_{i\alpha} > 0$  и  $\nu''_{j\alpha} = -\nu_{j\alpha} > 0$ ; соотношения (21) можно написать в следующем виде:

$$\Phi_\alpha = (RT)^{\nu'_\alpha} \prod_j \left( \frac{p_j}{M_j k_j} \right)^{\nu''_{j\alpha}} - (RT)^{\nu''_\alpha} \prod_i \left( \frac{p_i}{M_i k_i} \right)^{\nu'_{i\alpha}} = 0, \quad (22)$$

где  $\nu''_\alpha = \sum_j \nu''_{j\alpha}$ ,  $\nu'_\alpha = \sum_i \nu'_{i\alpha}$ .

При обратимых реакциях величины  $\xi_\alpha$  ( $\alpha=1, \dots, r$ ) определяются соотношениями (22). При неравновесных процессах  $\Phi_\alpha \neq 0$  и  $\rho v_\alpha \neq 0$ .

Из общих математических соображений, хорошо согласующихся с молекулярно-кинетическими представлениями о механизме реакций, связанных с числом столкновений активных молекул, следует, что для неравновесных состояний, близких к равновесным, должны иметь место соотношения следующего вида:

$$\rho v_\alpha = \sum_{\beta=1}^r \omega_{\alpha\beta}(T) \Phi_\beta, \quad (23)$$

которые заменяют собой уравнения Гульдберга — Вааге (22). Функции  $\omega_{\alpha\beta}(T)$  необходимо определять из статистических теорий или на основании опытных данных.

На основании (9) и (23) кинетические уравнения приобретают вид:

$$\frac{\partial p_i}{\partial t} + \operatorname{div} p_i \bar{v} = M_i \sum_{\alpha, \beta} \nu_{i\alpha} \omega_{\alpha\beta} \Phi_\beta + \operatorname{div} \bar{J}_i. \quad (24)$$

Уравнения (24) вместе с соответствующими условиями на границах движущихся масс смеси и начальными условиями могут описывать сложные явления гомогенных и гетерогенных процессов.

Для получения полной системы уравнений необходимо к уравнениям (24) добавить уравнение энергии (18) и уравнения гидромеханики Навье — Стокса.

В частности, из уравнения (24) можно получить большинство известных кинетических уравнений (1).

При значительных отклонениях от равновесия одним из членов в выражении (22) для  $\Phi_\alpha$  можно пренебречь.

Если величины  $k_i$  и  $\omega_{\alpha\beta}(T)$  определены для всякой возможной совокупности компонент и системы реакций, то вопрос о том, как практически будет развиваться сложный процесс реакций, может быть сведен к задаче математического исследования.

Очевидно, что в каждом частном случае указанная система уравнений может быть значительно упрощена за счет пренебрежения в этом случае второстепенными эффектами (вязкость, диффузия, движение газа, изменение температуры, давления и т. п.).

Поступило  
17 XII 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Н. Семенов, Усп. физ. наук, 33, в. 3 (1940).