

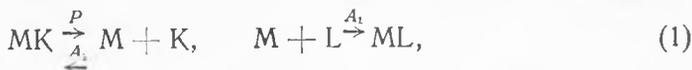
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Э. И. АДІРОВИЧ

**К КИНЕТИКЕ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ**

(Представлено академиком С. И. Вавиловым 31 V 1948)

1. Последовательные химические реакции и электронные процессы в кристаллофосфорах обладают общностью кинетик. В частности, электронные переходы при послесвечении идеального кристаллофосфора кинетически эквивалентны реакции замещения  $MK + L \rightarrow ML + K$ , протекающей по схеме



при равенстве суммарных концентраций веществ  $M$  и  $L$ , обеспечивающем протекание реакции до конца  $[M] + [MK] + [ML] \equiv [L] + [ML]$ . Реакция (1) описывается уравнениями

$$\begin{aligned} dN/dt = pv - A_1 Nn - A_2 N(v_1 - v), \quad dn/dt = -A_1 Nn, \\ n = v + N, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $N = [M]$ ,  $n = [L]$ ,  $v = [MK]$ ,  $v_1 = [MK] + [K] = \text{const}$ , совпадающими с уравнениями электронных переходов в кристаллофосфорах. Следовательно, все результаты, полученные для затухания кристаллического свечения (<sup>1,2</sup>), остаются справедливыми и по отношению к временному протеканию реакции (1). При  $p/A_1 v_1 \ll 10^{-3}$  она распадается на две стадии. На протяжении первой из них, длящейся  $\sim 10/A_1 v_1$ , любая, сколь угодно большая, начальная концентрация вещества  $M$  релаксирует до значения  $\sim 10p/A_1 v_1$  в результате двух параллельных процессов:  $M + K \rightarrow MK$  и  $M + L \rightarrow ML$ ; влиянием процесса  $MK \rightarrow M + K$  на ход реакции можно на протяжении этой стадии пренебречь. Затем, через время  $\ll 1/p$ , в системе устанавливается квазистационарная концентрация вещества  $M$ , и далее реакция протекает по уравнениям

$$(1 - \gamma) \log \frac{n_0}{n} + \gamma v_1 \left( \frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} \right) = pt, \quad N = \frac{pn}{A_1 n + A(v_1 - n)}, \quad (3)$$

где  $\gamma = A_2/A_1$  (остальные результаты см. в (<sup>1,2</sup>)). Кинетическим аналогом скорости реакции  $v = -dn/dt$  служит интенсивность люминесценции  $I$ .

2. Рассмотрим реакцию  $A + B \rightarrow AB$ , протекающую по схеме



и представляющую широкий класс газовых реакций, где промежуточное вещество  $AB^*$  необходимо существует, если не как химически, то как энергетически отличное от  $AB$  (квазимолекула (3)). Она описывается уравнениями

$$dx/dt = -ax(x+m) + by, \quad dy/dt = ax(x+m) - cy, \quad (5)$$

где  $c = b + g$ ,  $x = [A]$ ,  $x + m = [B]$ ,  $y = [AB^*]$ .

Фазовые траектории системы (5) определяются уравнением

$$\frac{dy}{dx} = \frac{x(x+m) - c'y}{x(x+m) - b'y}, \quad (6)$$

где  $c' = c/a$ ,  $b' = b/a$ . Квадрант  $x > 0$ ,  $y > 0$ , соответствующий значениям  $x$  и  $y$ , имеющим физический смысл, состоит из трех областей  $G_1$ ,  $G_2$  и  $G_3$  (рис. 1), таких, что в области  $G_1$ :  $dx/dt > 0$ ,  $dy/dt < 0$ ,  $dy/dx < 0$ ; в области  $G_2$ :  $dx/dt < 0$ ,  $dy/dt < 0$ ,  $dy/dx > 0$ ; в области  $G_3$ :  $dx/dt < 0$ ,  $dy/dt > 0$ ,  $dy/dx < 0$ . Границами областей служат ветви парабол:  $I$ :  $y = \frac{1}{c'}x(x+m)$ ,  $II$ :  $y = \frac{1}{b'}x(x+m)$ , пер-

вая из которых есть геометрическое место максимумов интегральных кривых, а вторая — геометрическое место точек, в которых касательная к интегральным кривым параллельна оси  $Oy$ . Начало координат является особой точкой уравнения (6) и соответствует предельному состоянию системы при  $t \rightarrow \infty$ . Знание знака  $dy/dx$  в областях  $G_1$ ,  $G_2$  и  $G_3$  позволяет определить качественный ход интегральных кривых. Положительные величины  $x$  и  $y$  могут стремиться к нулю только убывая, т. е. при  $dx/dt < 0$  и  $dy/dt < 0$ . Следовательно, все интегральные кривые втекают в начало координат, оставаясь в области  $G_2$ . Они переходят в  $G_2$  из  $G_3$  и  $G_1$  при значении  $dy/dx$ , равном соответственно нулю или бесконечности (рис. 1).

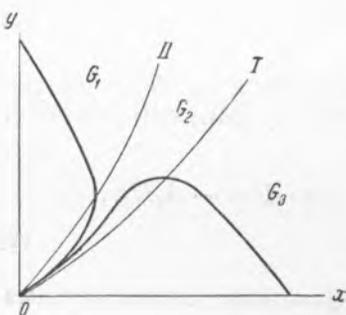


Рис. 1. Интегральные кривые уравнения (6).  $I$  и  $II$  — границы областей; в их точках, соответственно,  $dy/dx = 0$  и  $dy/dx = \infty$ . Условие  $dy/dt = 0$  определяет кривую  $I$ , не совпадающую ни с одной из интегральных кривых

При достаточно больших значениях  $t$  режим реакции не зависит от начальных условий, так как уравнения (6) обладают в нуле единственным исключительным направлением

$$\operatorname{tg} \varphi_0 = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dy}{dx} = \frac{\sqrt{(c-am)^2 + 4abm} - (c-am)}{2b}. \quad (7)$$

3. В двух крайних случаях:  $b \gg g$  и  $b \ll g$  решение системы (5) находится непосредственно. При  $b \gg g$  реакция распадается на две стадии:

$$1. \quad x + y \cong C_1, \quad \int \frac{dx}{ax^2 + (c+am)x - cC_1} = C_2 + t, \quad (8)$$

$$2. \quad y \cong \frac{a}{c} x(x+m) \frac{x^{c/am+1}}{(x+m)^{c/am-1}} = \operatorname{const} e^{-gt}, \quad (9)$$

соответствующие участкам 1 и 2 на рис. 2. При  $b \ll g$  реакция протекает по уравнениям

$$y = \frac{C_1 - \int \left(\frac{x+m}{m}\right)^{c/am} dx}{\left(\frac{x+m}{m}\right)^{c/am}}, \quad x = \frac{C_2^m m}{e^{mat} - C_2^m}, \quad (10)$$

переходящим при  $m = 0$  в

$$y = C_1 e^{-c/ax} - e^{-c/ax} \int e^{c/ax} dx, \quad \frac{1}{x} = C + at. \quad (11)$$

4. Общность кинетик естественно влечет за собой сходство методов решения кинетических задач в физической химии и в теории люминесценции кристаллов. Предположение  $dN/dt \ll dn/dt$ , с помощью которого было первоначально получено <sup>(1)</sup> соответствующее чистой фосфоресценции решение <sup>(3)</sup> системы (2), эквивалентно так называемому условию стационарности, высказанному в химии Боденштейном <sup>(4)</sup> и развитому Н. Н. Семеновым <sup>(5)</sup>. Общий критерий применимости этого условия к рассмотрению кинетики последовательных реакций был получен Д. А. Франк-Каменецким <sup>(6)</sup>. Для неосциллирующих реакций с одним промежуточным веществом, к числу которых принадлежат (1) и (4), он сводится к требованию малости времени жизни промежуточного вещества по сравнению с характеристическим временем развития реакции. Тот же критерий был получен

при рассмотрении электронных процессов в кристаллофосфорах <sup>(1,2)</sup>. Выполнение этого требования является необходимым условием применимости метода стационарных концентраций. Достаточность последнего будет обеспечена при условии малости времени установления стационарной концентрации промежуточного продукта по сравнению с характеристическим временем изменения концентраций небоденштейновских веществ. В противном случае реакция в основном будет протекать в нестационарных условиях, где метод Боденштейна неприемлем. При выполнении обоих условий в случае реакции (1) уравнения (3) описывают кинетику превращения почти всей концентрации МК в ML, а начальная нестационарная стадия описывается уравнениями <sup>(2)</sup>:

$$N = C_1 n^\gamma + n - v_1, \quad \int \frac{dn}{n(C_1 n^\gamma + n - v_1)} = C_2 - A_1 t. \quad (12)$$

Рассмотрение интегральных кривых реакции (4) на фазовой плоскости  $x, y$  позволяет сделать несколько общих замечаний об условии стационарности. Геометрическим выражением условия стационарности:  $dy/dt \ll dx/dt$ , т. е.  $dy/dx \cong 0$ , было бы касание интегральных кривых в нуле с осью абсцисс. Однако наклон интегральных кривых в нуле заведомо не меньше наклона нижней параболы, ограничивающей область  $G_2$ :  $\frac{dy}{dx} \geq \frac{am}{c} + \frac{2a}{c} x$ .

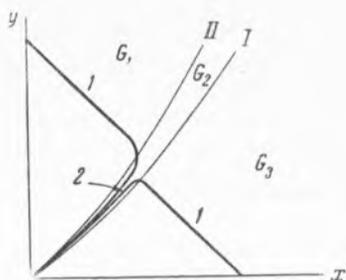


Рис. 2. Фазовые траектории при  $b > g$ .  $x_1$  соответствует точке перехода первой стадии (1) во вторую (2)

Следовательно, необходимым условием применимости метода Боденштейна является малость правой части, т. е. условие  $\frac{1}{c} \ll \frac{1}{a(m+2x)}$ , что совпадает с общим критерием Д. А. Франк-Каменецкого, так как  $1/c = \tau_{AB^*}$ ,  $1/a(m+x) = \tau_A$ , где  $\tau$  — соответствующие времена жизни. Если  $1/c \gg 1/am$ , то условие стационарности не осуществляется даже на сколь угодно далеких стадиях реакции ( $\lim_{t \rightarrow \infty} dy/dx \neq 0$ ).

Функция  $y(x)$ , находящаяся методом Боденштейна, т. е. из условия  $dy/dt=0$ , описывает не какую-либо одну фазовую траекторию, а геометрическое место максимумов различных фазовых траекторий (см. рис. 1). Следовательно, функции  $x(t)$  и  $y(t)$ , находящиеся с помощью  $y(x)$ , не являются решением соответствующей системы кинетических уравнений. При выполнении  $\frac{1}{c} \ll \frac{1}{a(m+2x)}$  или, что то же,

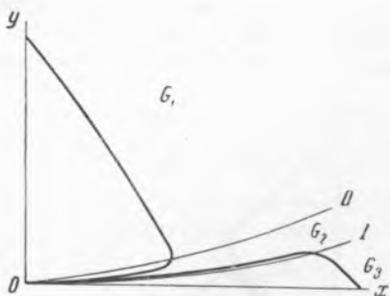


Рис. 3. Фазовые траектории при  $am/c \cong 0$

двух неравенств  $am/c \cong 0$ ,  $x \ll c/2a$ , геометрическое место максимумов (кривая  $I$ ) аппроксимирует интегральные кривые, выходящие из  $G_3$  (рис. 3). Кривые же, вытекающие из  $G_1$ , остаются и в этом случае нестационарными всюду, за исключением окрестности особой точки, соответствующей далеким стадиям реакции. В реакциях, описываемых этими кривыми,  $AB^*$  присутствует не только как промежуточное, но и как исходное вещество,  $1/c$  является характеристическим временем и не может быть рассмотрено как малая величина. Условиями допустимости рассмотрения реакции (4) методом стационарных концентраций являются: 1)  $am/c \cong 0$ , 2)  $x_0 \ll c/2a$ , 3)  $y_0 \ll x_0$ . Если эти условия выполнены, то решением уравнений (5) является:

$$y \cong \frac{a}{c} x(x+m), \quad x = \frac{C^m m}{e^{magt/c} - C^m}, \quad (13)$$

переходящее при  $m=0$  в

$$y \cong \frac{a}{c} x^2, \quad \frac{1}{x} = C + \frac{ag}{c} t. \quad (14)$$

Физический институт  
им. П. Н. Лебедева  
Академии Наук СССР

Поступило  
8 V 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Э. И. Адирович, ДАН, 53, 317 (1946); Изв. АН СССР, сер. физ., 10, 467 (1946); ЖЭТФ, 18, 58 (1948). <sup>2</sup> Э. И. Адирович, ДАН, 60, 361 (1948). <sup>3</sup> В. Кондратьев, Элементарные химические процессы, 1936, гл. II. <sup>4</sup> М. Bodenstein, Ann. d. Phys., 82, 836 (1927). <sup>5</sup> N. Semenov, J. Chem. Phys., 7, 683 (1939). <sup>6</sup> Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, 14, 695 (1940).