

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Е. САЛЬНИКОВ

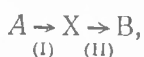
**ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГОМОГЕННЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 18 II 1948)

1. Экспериментаторами неоднократно обнаруживалось, что при определенных условиях некоторые гомогенные химические реакции могут протекать колебательным образом (см., напр., <sup>(1-3)</sup>). Поскольку колебания концентраций совершаются независимо от каких-либо внешних периодических воздействий, это явление должно быть объяснено в рамках химической кинетики.

2. Нас будет здесь интересовать механизм незатухающих химических колебаний, примером которых могут служить некоторые периодические реакции, наблюдавшиеся при непрерывном восполнении исходного продукта <sup>(4)</sup>. Как уже указывалось нами совместно с Д. А. Франк-Каменецким <sup>(5)</sup>, модели таких колебаний обязательно должны быть автоколебательными, поскольку реальные незатухающие колебания всегда являются автоколебаниями.

3. Недавно Д. А. Франк-Каменецким <sup>(6)</sup> было высказано предположение, что при протекании в гомогенной химической системе двух последовательных экзотермических реакций



вторая из которых характеризуется большей величиной энергии активации, возможно возникновение взаимосвязанных колебаний концентрации и температуры („термокинетических колебаний“ по терминологии автора).

В настоящей заметке показано, что при определенных условиях такая схема приводит к автоколебаниям.

4. Если считать концентрацию исходного продукта постоянной и пользоваться дискретной идеализацией системы, т. е. характеризовать всю реагирующую смесь в целом одним значением концентрации и одним значением температуры, отвлекаясь от пространственного распределения этих величин, то при мономолекулярном и неавтокаталитическом протекании второго этапа процесс будет описываться двумя дифференциальными уравнениями 1-го порядка — кинетическим уравнением

$$\frac{dn_x}{dt} = W(n_a, n_x, T) - K_2(T)n_x \quad (1)$$

и уравнением баланса тепла (в единице объема)

$$C \frac{dT}{dt} = Q_2 K_2(T) n_x - \alpha (T - T_0). \quad (2)$$

Здесь  $n_a$  и  $n_x$  — соответственно концентрации веществ А и Х,  $T$  — температура,  $t$  — время,  $W(n_a, n_x, T)$  — скорость 1-й реакции,  $K_2(T)$  — константа скорости 2-й. Уравнение баланса тепла написано для случая, когда тепловым эффектом 1-й реакции можно пренебречь по сравнению с тепловым эффектом 2-й ( $Q_2$ ). Теплоотдача принимается пропорциональной разности температур реагирующей смеси ( $T$ ) и внешней среды ( $T_0$ );  $\alpha$  — суммарный коэффициент теплоотдачи;  $C$  — объемная теплоемкость смеси, которую мы считаем не зависящей от концентраций компонентов.

Подставляя в (2) выражение для  $K_2(T)$ :

$$K_2(T) = z_2 e^{-E_2/RT}, \quad (3)$$

где  $z_2$  — предэкспоненциальный множитель, а  $E_2$  — энергия активации 2-й реакции, и переходя к безразмерным переменным

$$x = \frac{Q_2 R}{CE_2} n_x, \quad y = \frac{R}{E_2} T, \quad \tau = z_2 t, \quad (4)$$

получаем

$$\frac{dy}{d\tau} = x e^{-1/y} - \beta (y - y_0). \quad (5)$$

Здесь

$$\beta = \alpha / Cz_2, \quad y_0 = RT_0 / E_2. \quad (6)$$

Вид 1-го уравнения будет зависеть от предположений о механизме 1-й реакции.

5. Автокаталитическое протекание реакции  $A \rightarrow X$ .

$$W(n_a, n_x, T) = W_1 = z_{11} e^{-E_{11}/RT} n_a n_x, \quad (7)$$

и (1) принимает вид

$$\frac{dx}{d\tau} = x (k e^{-\mu/y} - e^{-1/y}), \quad (8)$$

где

$$k = \frac{z_{11} n_a}{z_2}, \quad \mu = \frac{E_{11}}{E_2} < 1. \quad (9)$$

Рассмотрим, пользуясь обычными методами теории колебаний (7), первую четверть фазовой плоскости  $x, y$  уравнений (8), (5) без точек оси  $x$ , т. е. область  $G$ , определяемую неравенствами

$$x \geq 0, \quad y \geq \varepsilon, \quad (10)$$

где  $\varepsilon$  — сколь угодно малая положительная величина ( $0 < \varepsilon < y_0$ ). Если

$$e^{(\mu-1)/y_0} < k < 1, \quad (11)$$

то внутри области  $G$  расположено одно состояние равновесия типа узла или фокуса. Для того чтобы определить, является ли неустойчивость этого состояния равновесия достаточным условием существования на фазовой плоскости устойчивых предельных циклов (что, как

известно (7), соответствует автоколебательному режиму системы), исследуем поведение фазовых траекторий на бесконечности, отображив область  $G$  на сферу Пуанкаре (7).

Исследование показывает, что из области  $G'$  нижнего полушария сферы Пуанкаре (область  $G'$  соответствует области  $G$ ) не выходит ни одна фазовая траектория, и на ограничивающем ее контуре нет устойчивых состояний равновесия. Следовательно (см. (8)), в области  $G'$  существует по крайней мере один устойчивый предельный цикл.

На рис. 1 изображены две разновидности картины, которая получится в ортогональной проекции области  $G'$  на плоскость, касающуюся нижнего полюса сферы, в предположении единственности цикла. На

рис. 2 изображена в плоскости параметров  $\vartheta = \frac{\ln k}{\mu - 1}$ ,  $y_0$  область неустойчивости фокуса, для всех точек которой в системе осуществляется режим автоколебаний.

6. Неавтокаталитическое протекание реакции  $A \rightarrow X$ .

$$W(n_a, n_x, T) = W_2 = z_{12} e^{-E_{12}/RT} n_a, \quad (12)$$

и (1) приобретает вид

$$\frac{dx}{d\tau} = n e^{-1/y} - x e^{-1/y}, \quad (13)$$

где

$$n = \frac{z_2 n_a}{z_2} \frac{Q_2 R}{CE_2}, \quad \lambda = \frac{E_{12}}{E_2} < 1. \quad (14)$$

Внутри области  $G$  расположены, вообще говоря, одно или три состояния равновесия. Фазовый портрет системы для случая одного состояния равновесия не отличается ничем существенным от случая автокаталитического протекания реакции  $A \rightarrow X$ . В случае же трех состояний равновесия,

когда два из них являются узлами или фокусами, а третье — седлом, существует такая область значений параметров уравнений (13), (5), для всех точек которой в системе сосуществуют два различных автоколебательных режима. Две разновидности картины, которая получится в области  $G'$ , если каждый из фокусов окружен одним предельным циклом, показаны на рис. 3\*.

7. Аналогичные выводы о существовании автоколебаний при неустойчивости состояний равновесия получаются для общего случая, когда реакция  $A \rightarrow X$  протекает двумя путями — автокаталитически и неавтокаталитически, и когда, следовательно,  $W(n_a, n_x, T) = W_1 + W_2$ .

8. Насколько нам известно, экспериментальному исследованию был подвергнут лишь один тип устойчивых периодических реакций — холод-

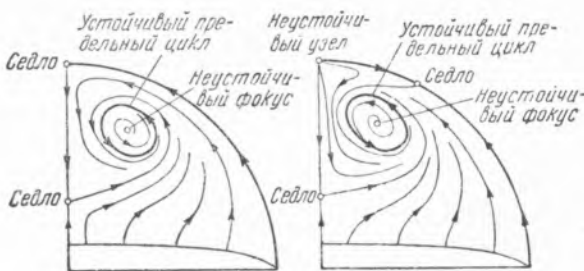


Рис. 1

\* Один из этих циклов не представляет интереса для химической кинетики, так как охватывает фокус, расположенный в области громадных, не достигаемых в экспериментах температур. При рассмотрении же тех термокинетических колебаний, которые, по предположению Д. А. Франк-Каменецкого (6), могут сопутствовать ядерным реакциям в звездах, оба цикла, конечно, будут равноправны.

нопламенное окисление высших углеводородов (4). При этом авторы интересовались только зависимостью периода от параметров. Тем не менее представляет известный интерес сопоставление выводов теории с экспериментальными данными. Для этой цели, пользуясь так называемым методом припасовывания, были получены приближенные формулы для периода автоколебаний модели, описываемой уравнениями (8), (5); процесс был разбит на несколько этапов, на каждом из которых подходящим образом идеализировались исходные уравнения. Получающиеся при этом на фазовой плоскости замкнутые фазовые траектории, составленные из отдельных „шитых“ между собой кусков, будут аппроксимировать предельные циклы.

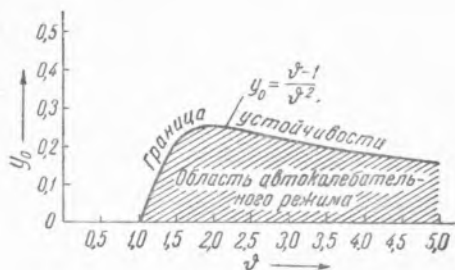


Рис. 2

В основу идеализации было положено предположение о происходящем в некоторый момент времени мгновенном повышении температуры при неизменной концентрации. Было построено несколько таких „рывных“ моделей, каждая из которых обладала одним устойчивым периодическим движением. Для двух из этих моделей оказалось возможным получить формулы для периода, находящиеся в качественном соответствии с экспериментальной зависимостью периода от внешней температуры и коэффициента теплоотдачи.

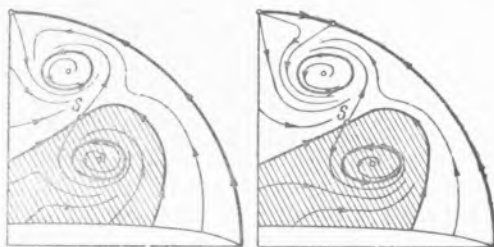


Рис. 3

9. Пользуясь методами теории колебаний, можно, по нашему мнению, в каждом конкретном случае разрешить вопрос о механизме периодических реакций. Однако для этого их нужно подвергнуть обстоятельному экспериментальному исследованию. Это тем более интересно, что при колебательном и в особенности автоколебательном протекании реакций возможен ряд совершенно новых кинетических явлений.

В заключение автор выражает благодарность проф. Д. А. Франк-Каменецкому за постановку задачи и советы и Н. Н. Баутину за ряд ценных указаний.

Институт химической физики  
Академии Наук СССР

Поступило  
17 II 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> E. S. Hedges and J. E. Myers, The Problem of Physico-chemical Periodicity, London, 1926. <sup>2</sup> Suzanne Veil, Les phénomènes périodiques de la chimie, 2, Les périodicités cinétiques, Paris, 1934. <sup>3</sup> Д. А. Франк-Каменецкий, Усп. химии, 10, 373 (1941). <sup>4</sup> Ю. Г. Герварт и Д. А. Франк-Каменецкий, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 210 (1942). <sup>5</sup> Д. А. Франк-Каменецкий и И. Е. Сальников, ЖФХ, 17, 79 (1943). <sup>6</sup> Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, изд. АН СССР, 1947. <sup>7</sup> А. А. Андронов и С. Э. Хайкин, Теория колебаний, ч. 1, 1937. <sup>8</sup> I. Vendixon, Acta Math., 24, 1 (1901).