

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. Е. САЛЬНИКОВ

К ВОПРОСУ ОБ ИНТЕРПРЕТАЦИИ КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ  
ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

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

1. В современной цепной кинетике фундаментальное значение имеют так называемые критические условия, в момент достижения которых резко меняется характер процесса. В настоящей заметке показано, что основные положения качественной теории дифференциальных уравнений и базирующейся на ней нелинейной теории колебаний позволяют наметить новые пути интерпретации критических условий.

2. Общепринятые теоретические истолкования критических условий, путь к которым указан фундаментальными работами Н. Н. Семенова (1), основаны на том, что при переходе через некоторое значение параметра стационарное протекание реакции может смениться нестационарным (или наоборот).

На языке теории колебаний это можно интерпретировать как переход через так называемое бифуркационное значение параметра (2), при котором происходит бифуркация, т. е. качественное изменение фазового портрета системы, обусловленное в данном случае исчезновением или появлением состояния равновесия. Однако, по нашему мнению, нет никакой необходимости ограничиваться только этим случаем бифуркации для уравнений, описывающих процессы в химической системе.

3. Покажем, пользуясь нижеследующими предположениями, что возможна интерпретация верхнего температурного предела холодного пламени высших углеводородов, не связанная с изменением числа состояний равновесия:

а) процессы окисления высших углеводородов могут быть описаны уравнениями так называемой термокинетической модели (3);

б) возникновение холодного пламени наблюдается при достижении некоторой минимальной концентрации активного промежуточного продукта, или известного разогрева, или, наконец, и того и другого, так что в плоскости концентрация—температура смеси ( $n_x, T$ ) должна существовать некоторая кривая  $f(n_x, T) = 0$ , переход через которую в сторону возрастания концентрации или температуры будет соответствовать появлению холодного пламени.

Если пренебречь процессами установления, то вопрос о том, наблюдается ли холодное пламя, определяется относительным расположением кривой  $f(n_x, T) = 0$  и тех точек плоскости  $n_x, T$ , которые соответствуют установившемуся процессу, — иными словами, элементов притяжения (2) фазовой траектории, исходящей из начальной точки  $n_x = 0, T = T_0$  ( $T_0$  — внешняя температура).

4. Проведенное нами исследование термокинетической модели (3) показывает, что когда состояние равновесия, ближайшее по координатам

нате  $y^*$  к начальной точке, неустойчиво, то элементом притяжения интересующей нас фазовой траектории будет устойчивый предельный цикл, т. е. установившимся режимом будут автоколебания.

Так как при устойчивом периодическом протекании реакций окисления углеводородов (4) вспышки холодного пламени наблюдались в течение небольшой части периода, то, очевидно, кривая  $f(n_x, T) = 0$



Рис. 1

и устойчивый предельный цикл расположены друг относительно друга примерно так, как показано на рис. 1.

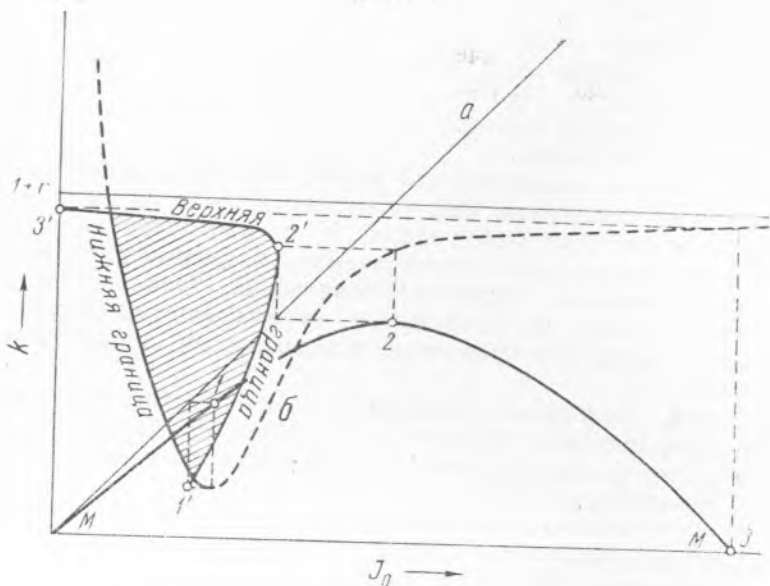


Рис. 2.  $r = k_r / z_2$ ,  $a - k = y_0$ ,  $b - k = e^{u_1} y_0 (r + e^{-1} y_0)$ ,  $M - k = y_0 (1 - y_0)$

Если же состояние равновесия, заключенное внутри предельного цикла, делается устойчивым, то скорее всего следует ожидать, что одновременно с этим оно станет элементом притяжения. А тогда, как видно из рис. 1, установившийся режим будет соответствовать отсутствию холодного пламени.

Так как переход от первого случая ко второму происходит при повышении внешней температуры (в чем легко убедиться, например, для случая автокаталитического протекания 1-й реакции из рис. 2 работы (3)), то это и может, по нашему мнению, объяснить смысл верхней температурной границы. Полученные нами результаты (3) поз-

\* Здесь и в последующем мы будем применять те же обозначения, что и в работе (3).

воляют определить эту границу, если допустить, что она совпадает с границей устойчивости состояний равновесия.

5. Небольшое изменение термокинетической модели, именно дополнение кинетической схемы, соответствующей автокаталитическому протеканию 1-го этапа, реакцией обрыва цепей, протекающей со скоростью, пропорциональной концентрации вещества  $X$  ( $dn_x/dt = -k_r n_x$ , где  $k_r$  полагается не зависящим от температуры), позволяет определить и нижнюю температурную границу. Тогда мы получаем возможность построить область холодного пламени в плоскости параметров  $y_0, k$ , соответственно пропорциональных внешней температуре и давлению (рис. 2).

Для сравнения с экспериментальными данными на рис. 3 воспроизведена одна из многих определенных экспериментаторами областей холодного пламени — определенная М. Б. Нейманом и сотрудниками<sup>(5)</sup> область холодного пламени для смеси пентана с воздухом.

6. Ряд фактов говорит о тесной связи явления холодного пламени с периодическим характером протекающих реакций и в том случае, когда систему нельзя считать автоколебательной, например при проведении реакций в замкнутом сосуде.

Об этом говорят, во-первых, многочисленные наблюдения последовательных вспышек холодного пламени<sup>(6-10)</sup>.

Во-вторых, несомненная цикличность процессов холодного пламенного окисления — то хорошо знакомое экспериментаторам обстоятельство, что после прохождения холодного пламени система в известном смысле возвращается к предшествовавшему состоянию.

В-третьих, тот факт, что наиболее вероятные из кинетических схем, предлагавшихся для описания процессов окисления высших углеводородов<sup>(11,12)</sup>, приводят к периодическому протеканию реакций.

Эти факты дают нам основание полагать, что и тогда, когда нельзя пользоваться уравнениями термокинетической модели, верхний предел может быть определен из рассуждений, подобных изложенным. Например, если система обладает единственным и всегда устойчивым состоянием равновесия, то для наблюдения нескольких вспышек холодного пламени необходимо, чтобы это состояние равновесия было фокусом, расположенным между начальной точкой и кривой  $f(n_x, T) = 0$ . Если же при повышении внешней температуры фокус превратится в узел, то уже не будет наблюдаться ни одной вспышки холодного пламени. Таким образом, в этом случае верхним температурным пределом будет граница между устойчивыми узлами и устойчивыми фокусами.

В заключение автор выражает благодарность проф. Д. А. Франк-Каменецкому за постановку задачи и советы.

Институт химической физики  
Академии Наук СССР

Поступило  
18 II 1948

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Н. Семенов, Цепные реакции, 1934. <sup>2</sup> А. А. Андронов и С. Э. Хайкин, Теория колебаний, ч. 1, 1937. <sup>3</sup> И. Е. Сальников, ДАН, **60**, № 3 (1948). <sup>4</sup> Ю. Г. Герварт и Д. А. Франк-Каменецкий, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 210 (1942). <sup>5</sup> М. Б. Нейман, Усп. хим., **7**, 341 (1938). <sup>6</sup> Н. А. Betty and G. Edgar, J. Am. Chem. Soc., **56**, 112 (1934). <sup>7</sup> W. P. Munro, *ibid.*, **57**, 1053 (1935). <sup>8</sup> Б. В. Айвазов и Б. М. Нейман, ЖФХ, **8**, 88 (1936). <sup>9</sup> D. M. Newitt and L. S. Thornes, J. Chem. Soc., **1937**, 1656, 1669. <sup>10</sup> R. A. Day and R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., **62**, 2234 (1940). <sup>11</sup> Д. А. Франк-Каменецкий, ЖФХ, **14**, 30 (1940). <sup>12</sup> A. D. Walsh, Trans. Farad. Soc., **43**, 305 (1947).

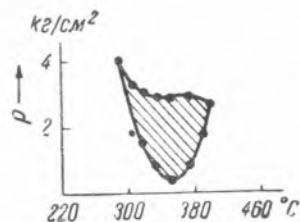


Рис. 3