

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Действительный член АН БССР Н. С. АКУЛОВ

**ОБ ОСНОВНЫХ УРАВНЕНИЯХ ТЕОРИИ ЦЕПНЫХ ПРОЦЕССОВ  
И МЕТОДАХ ИХ РЕШЕНИЯ**

В настоящее время различают два основных типа цепных процессов. В случае процессов, протекающих в жидкой фазе, в ряде случаев можно пренебрегать учетом диффузии и гибелью активных частиц на стенках. Тогда, если  $a_{ij} u_j$  — скорость превращения активных частиц типа  $j$  в частицы типа  $i$ , то скорость нарастания концентрации  $i$ -частиц будет равна

$$\frac{du_i}{dt} = \sum_j a_{ij} u_j \quad (i, j = 1, 2, 3, \dots, N). \quad (1)$$

Для начальной стадии эти уравнения решаются, как обычно, подстановкой экспоненциальных функций, как это видно уже из примеров, данных в монографии Н. Шилова (1). В результате находим:

$$u_i = \sum_p c_{ip} e^{k_p t}. \quad (2)$$

Здесь  $k_p$  — корни характеристического уравнения

$$\begin{vmatrix} a_{11} - k & a_{12} & a_{13} \cdots a_{1N} \\ a_{21} & a_{22} - k & a_{23} \cdots a_{2N} \\ \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0. \quad (3)$$

В общем случае возникают затруднения при определении корней уравнения (3). В практически интересных случаях приходится, однако, исходить из значений  $a_{ij}$ , когда все корни отрицательны. После этого путем медленного изменения  $a_{ij}$  приходят к случаю, когда один или более корней делаются положительными, но по абсолютной величине близкими к нулю.

В таком случае, как это было указано нами (3), задача может быть решена следующим образом. Раскрывая (3), имеем:

$$A - \left( \sum_i A_i \right) k + \left( \sum_{i,j} A_{ij} \right) k^2 - \dots = 0.$$

Здесь  $A = \det \| a_{ij} \|$ , а  $A_i$  — его главные миноры.

Если  $\sum_i A_i \neq 0$ , то при малом  $|k_m|$  имеем для максимального корня:

$$k_m = \frac{A}{\sum_i A_i}. \quad (4)$$

Если  $\sum_i A_i = 0$ , то необходимо учесть квадратичный член, и мы имеем

$$k_m = \sqrt{\frac{A}{\sum_{i,j} A_{ij}}}, \quad i \neq j. \quad (5)$$

С помощью этого метода может быть найден затем период индукции  $\tau = k_m^{-1}$ .

Переходя к вопросу учета диффузии, заметим, что с этой целью Бурсиан и Сорокин<sup>(4)</sup> применили не систему уравнений, как это необходимо для учета цепных превращений, но лишь одно уравнение типа, известного из теории теплопроводности (уравнение с распределенными источниками тепла)

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D\Delta u + au, \quad (6)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии, а  $\Delta$  — лапласиан. Член  $au$  характеризует скорость автокаталитического размножения частиц одного типа. Учет цепных взаимных превращений частиц друг в друга здесь отсутствует.

Льюисом и Эльбе была сделана попытка преодолеть эти затруднения прежней теории путем приравнивания решения уравнений (1), учитывающих цепные превращения, но игнорирующих диффузию, к решению уравнения (6), в котором учитывается диффузия, но не учитываются взаимные превращения активных частиц<sup>(5)</sup>. Произвольность такого рода приема ясна и без дальнейшего анализа.

Впервые система взаимно связанных уравнений в частных производных для одновременного учета и цепных превращений и диффузии была дана нами в 1947 г.<sup>(6)</sup> Эта система имеет вид:

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} = D_1\Delta u_1 + a_{11}u_1 + a_{12}u_2 + \dots + a_{1N}u_N = 0, \quad (7)$$

$$\frac{\partial u_2}{\partial t} = D_2\Delta u_2 + a_{21}u_1 + a_{22}u_2 + \dots + a_{2N}u_N = 0,$$

.....

Ранее нами была решена эта система уравнений для граничных условий  $u'_i = 0$ <sup>(6)</sup>. Цель настоящей работы дать асимптотические решения системы (7) для граничных условий более общих, чем рассмотренные ранее:

$$D_i \text{grad } u'_i = -\sigma_i u'_i. \quad (8)$$

Здесь  $\text{grad } u'_i$  и  $u'_i$  относятся к границам реакционного пространства, имеющего объем  $V$ . Если  $D_i / \sigma_i \rightarrow 0$ , мы получаем ранее рассмотренные условия  $u'_i = 0$  (в случае отрицательного катализа стенками  $\sigma_i$  положительно).

С целью нахождения  $k_m$  умножим (7) на элемент  $dV$  и проинтегрируем по пространству объема  $V$ , где идет реакция. Пусть  $S$  — величина граничной его поверхности.

Применяя дополнительно (8), найдем

$$\frac{d\bar{u}_i}{dt} = -\frac{S}{V}\sigma_i f_i \bar{u}_i + \sum_j a_{ij} \bar{u}_j; \quad (9)$$

здесь  $\bar{u}_i$  есть среднее по объему, а

$$f_i = \frac{u'_i}{u_i}. \quad (10)$$

В кинетической области, когда концентрационное поле близко к плоскому, имеем  $f_i \rightarrow 1$ . Мы получим тогда систему уравнений (9), данную нами уже в 1945 г. (3). Из них следует, что при нахождении  $k_m$  для учета роли диффузии необходимо из диагональных членов  $a_{ii}$  в (3) отнять  $\frac{S}{V}\sigma_i$ . Между тем, в случае диффузионной области, как мы показали (6), из диагональных членов вычитаются члены, пропорциональные  $\frac{1}{R_0^2}$ , где  $R_0$  — радиус сосуда. Можно дать интерполяционную формулу, включающую оба случая, как предельные.

Беря частное решение системы (7) в виде

$$u_i = c_{0i} \psi(r) \theta(t) \quad (11)$$

и разлагая  $\psi$  в ряд по степеням радиуса-вектора  $r$ , имеем (в случае плоской, сферической или цилиндрической симметрии)

$$\psi_i = 1 - l_{1i} \left(\frac{r}{R_0}\right)^2 + l_{2i} \left(\frac{r}{R_0}\right)^4 + \dots \quad (12)$$

Подставляя в (8), найдем в качестве первого приближения

$$l_1 = \frac{1}{1 + 2D_i\sigma_i^{-1}R_0^{-1}}. \quad (13)$$

Теперь мы имеем возможность определить  $f_i$ . Из (10) и (12) имеем:

$$f_i = \frac{1 - l_1}{1 - bl_1}, \quad (14)$$

где  $b$  — числовой коэффициент, зависящий от формы пространства. Так например, для сферы имеем  $b = 3/5$ .

Из (13) и (14) находим

$$f_i = \frac{1}{1 + \sigma_{0i} R_0 D_i^{-1}}, \quad (15)$$

где  $\sigma_{0i} = \sigma_i(1 - b)$ .

Итак, мы видим, что в общем случае для учета роли диффузии при отрицательном катализе стенками из диагональных членов  $a_{ii}$  необходимо вычесть  $\alpha_i = \sigma_i f_i \frac{S}{V}$  (для [сферического сосуда  $\frac{S}{V} = \frac{3}{R_0}$ ]).

Из (14) вытекают ранее рассмотренные нами случаи [как предельные: 1) диффузионная область  $R_0 D_i^{-1} \gg 1$ ; 2) кинетическая область  $R_0 D_i^{-1} \ll 1$ . В первом случае  $\alpha_i$  обратно пропорциональна  $R_0^2$ , а во втором  $\alpha_i$  обратно пропорциональна  $R_0$ .

В заключение заметим, что в последнее время данная нами система уравнений (7) применялась в работах некоторых авторов (8).

Поступило  
6 III 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. Шилов, О сопряженных реакциях окисления, М., 1905, стр. 304. <sup>2</sup> Н. Семенов, ЖФХ, в. 4 (1943). <sup>3</sup> Н. Акулов, ДАН, 48, № 9 (1945). <sup>4</sup> V. Bursian u. V. Sogokin, Zs. phys. Chem., (B), 12, 247 (1931). <sup>5</sup> Б. Льюис и Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, 1938, пер. 1948. <sup>6</sup> Н. Акулов, ДАН, 56, № 7 (1947); 61, № 2 (1948). <sup>7</sup> А. Фрост и А. Шафигулин, Вестн. Моск. гос. ун-та, № 9 (1949). <sup>8</sup> А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, изд. АН СССР, 1949, стр. 24.