

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. БРЕЙТМАН

**КИНЕТИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ИНТЕГРАЛЬНОГО ПОДОБИЯ,
ПОЛУЧАЕМЫЕ ИЗ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ
КЛАССИЧЕСКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ
ПРИ ПЕРЕМЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 24 III 1951)

1. Одностадийное превращение. Цепная теория химической кинетики показала сложность протекания большинства химических реакций. Но в отдельных случаях результативное кинетическое изменение может быть представлено сравнительно простыми кинетическими схемами. Так например, известны многие химические реакции, которые протекают так, что группа исходных веществ претерпевает лишь одно превращение в группу новых веществ, являющихся конечным продуктом реакции и не претерпевающих уже никаких дальнейших превращений. Такие групповые превращения, исчерпывающиеся лишь одной стадией, можно назвать одностадийными химическими превращениями.

Кинетика указанного превращения, в котором происходит P параллельных реакций n -го порядка, соответствует схеме:



2. Вывод критерия интегрального подобия неизотермических одностадийных превращений. Для всех одностадийных неизотермических превращений можно найти общий критерий интегрального подобия, который является простейшим из всех возможных иных критериев интегрального подобия неизотермических химических превращений.

Общая скорость убывания веществ $\sum_{i=1}^n A_i$ выражается уравнением:

$$\frac{dx(t)}{dt} = Cf[x(t)] \omega_0[T(t)], \quad (2)$$

в котором $x(t)$ — общая концентрация продуктов реакции в момент t ; $f[x(t)]$ — наличие исходных продуктов в момент t ; C — коэффициент пропорциональности; $\omega_0[T(t)]$ — переменный коэффициент общей скорости реакции:

$$\omega_0[T(t)] = \sum_{p=1}^P \omega_p[T(t)]. \quad (3)$$

Коэффициенты ω_p скорости отдельной, в данном случае, полимолекулярной реакции, как известно, определяются наиболее вероятным законом вероятного распределения энергии, господствующем в данном процессе. Обычно в химических превращениях действителен закон распределения Больцмана, соответственно которому в момент t имеем:

$$\omega_p [T(t), E] = M_p e^{-E/RT(t)}, \quad (4)$$

где M_p — безразмерный коэффициент пропорциональности, обычно принимаемый постоянным; E — энергия активации, определяющая энергетический барьер p -й реакции, измеряющийся обычно несколькими десятками тысяч калорий; R — универсальная газовая постоянная, равная $R = 1,987$ кал/град ≈ 2 кал/град. Обычно в кинетических расчетах E принимается постоянной во времени.

$\omega_0 [T(t)]$ можно представить в экспоненциальном виде, аналогично (4), что при постоянных энергиях активации приводит к выражению:

$$\omega_0 [T(t), E_0] = M_0 e^{-E_0/RT(t)}, \quad (5)$$

в котором E_0 и M_0 являются некоторыми обобщенными значениями энергии активации и коэффициента пропорциональности.

Интегрируя уравнение (2), получим уравнение:

$$\frac{1}{C} \int_{x(0)}^{x(t)} \frac{dx(t)}{f[x(t)]} = \int_0^t \omega_0 [T(\tau)] d\tau, \quad (6)$$

в котором левая часть является функцией только концентраций, т. е.

$$\frac{1}{C} \int_{x(0)}^{x(t)} \frac{dx(t)}{f[x(t)]} = \frac{1}{C} \varphi [x(t)] - \frac{1}{C} \varphi [x(0)]. \quad (7)$$

C и $\varphi [x(0)]$ являются величинами постоянными, соответственно чему $x(t)$ определится функциональным уравнением:

$$x(t) = F [B_{(1)0}(0, t)], \quad (8)$$

в котором

$$B_{(1)0}(0, t) = \int_0^t \omega_0 [T(\tau)] d\tau. \quad (9)$$

Согласно уравнению (8), когда в двух процессах одной природы, протекающих соответственно схеме (1), в некоторые моменты t_1 и t_2 , взятые в этих процессах, величины $x_1(t_1)$ и $x_2(t_2)$ являются одинаковыми, т. е.

$$x_1(t_1) = x_2(t_2), \quad (10)$$

то и соответствующие этим моментам величины $B_{(1)}(t_1)$ и $B_{(1)}(t_2)$ в каждом из этих процессов также будут равны между собой, т. е.

$$B_{(1)0}(0, t_1) = B_{(1)0}(0, t_2), \quad (11)$$

и наоборот. Следовательно, величины $B_{(1)0}$ являются интегральными инвариантами кинетического процесса (1), т. е. кинетическими интегральными инвариантами.

Если коэффициент C подобран так, что левая часть уравнения (6) является безразмерной, то величина $B_{(1)0}$ также будет безразмерной.

Следовательно, $B_{(1)0}$ являются критериями интегрального подобия для одностадийного химического превращения, протекающего по схеме (1) или по другим близким схемам.

3. Физический смысл кинетического критерия интегрального подобия первого рода. Мы видели, что для всех одностадийных превращений критерий $B_{(1)0}(0, t)$ вполне определяется суммой или интегралом всех значений $\omega(T(\tau))$, пробегаемых ω за время от 0 до t . Иными словами, при одностадийных превращениях критерий $B_{(1)}$ совершенно не зависит (ибо здесь только однократное интегрирование при отсутствии «ядра») от последовательности изменений $\omega[T(\tau)]$ во времени.

В отличие от иных критериев B , зависящих от последовательности, указанные критерии будем называть кинетическими критериями интегрального подобия первого рода, для которых и имеет место обозначение $B_{(1)}$.

Что же представляет собою $B_{(1)}$ с физической точки зрения, т. е. какой физический смысл критерия $B_{(1)}$?

Вообще, кинетический интегральный инвариант $B(T)$ может быть физически интерпретирован, как «энергия», равная интегралу от некоторой «мощности» U , взятому в области времени T . Этот образ вполне подходит и к кинетическому интегральному критерию $B_{(1)}(0, t)$. Действительно, в критерии

$$B_{(1)}(0, t) = \int_0^t M e^{-E/RT(\tau)} d\tau \quad (12)$$

содержится произведение RT , равное $2/3 \epsilon_{cp}$, где ϵ_{cp} — средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул 1 моля газа (строго говоря, одноатомного). Поэтому $\epsilon_1 = E/RT = 3E/2\epsilon_{cp}$ является относительной, безразмерной энергией активации реакции при данной температуре T . Следовательно, $z = M e^{-\epsilon_1}$ есть функция безразмерной энергии, которая сама может рассматриваться как некоторая безразмерная энергия некоторого процесса X . Тогда, рассматривая изменение z во времени, величина $z(\tau) d\tau = M e^{-\epsilon_1(\tau)} d\tau$ может интерпретироваться как изменение некоторой энергии за бесконечно малый промежуток времени $d\tau$, а величина $z(\tau)$ может рассматриваться как мощность безразмерной работы в процессе X , что вполне соответствует кинетической размерности величины $z(t)$, равной $1/t$.

Следовательно, кинетический критерий интегрального подобия $B_{(1)}$ может рассматриваться, как величина безразмерной работы некоторого процесса X . Этим процессом является процесс, соответствующий всем реализуемым элементарным химическим актам в одном моле за время от 0 до t .

Известно, что функция распределения $Mz = M e^{-E/RT}$ является универсальной переменной статических явлений. Такая роль Mz в этих явлениях совершенно понятна, ибо $Mz = U_0$ является безразмерной инвариантной величиной, а следовательно, вполне может быть критерием конечно-однозначного подобия статических явлений при их статическом исследовании.

Мы видим, что в химической кинетике (так же как и в физической кинетике) критерий $Mz = M e^{-E/RT} = U_0$ конечно-однозначного подобия заменяется критерием интегрального подобия $B_{(1)}(0, t) = \int_0^t U d\tau$, который только при $T(\tau) = \text{const}$ есть $(B_{(1)})_{T=\text{const}} = K_0 = U_0 t$.

4. Многостадийное превращение. Существуют реакции, которые не могут быть сведены к схеме одностадийного превращения. Реакции, приводимые к схемам, в которых продукт первой «стадии» претерпевает хотя бы одно дальнейшее превращение, можно назвать многостадийными.

За недостатком места и для простоты изложения ограничимся рассмотрением лишь одной реакции, в которой A является химическим индивидуумом, хотя легко рассматриваются и указанные выше реакции, а также и аналогичные полимолекулярные реакции.

5. Интегральное подобие неизотермической реакции $A_1 \xrightarrow{\omega_1} A_2 \xrightarrow{\omega_2} A_3$. Для многостадийной неизотермической реакции $A_1 \xrightarrow{\omega_1} A_2 \xrightarrow{\omega_2} A_3$, обозначив концентрацию вещества A_2 через $x(t)$, а вещества A_3 через $y(t)$ (считая для простоты начальную концентрацию вещества A_1 равной a_1 , а веществ A_2 и A_3 равными нулю), найдем уравнения скорости:

$$\frac{dx(t)}{dt} = \omega_1 [T(t)] [a_1 - x(t)], \quad (13)$$

$$\frac{dy(t)}{dt} = \omega_2 [T(t)] [x(t) - y(t)], \quad (14)$$

откуда получим:

$$y(t) = a_1 B_{(2)}(0, t), \quad (15)$$

где

$$B_{(2)}(0, t) = \int_0^t H_1(0, \tau) \omega_2 [T(\tau)] H_2(\tau, t) d\tau, \quad (16)$$

$$H_1(0, \tau) = 1 - \exp \left[- \int_0^\tau \omega_1 [T(\tau_1)] d\tau_1 \right], \quad (17)$$

$$H_2(\tau, t) = \exp \left[\int_\tau^t \omega_2 [T(\tau_1)] d\tau_1 \right]. \quad (18)$$

Размерности коэффициентов ω_1 и ω_2 равны $1/t$, а поэтому интеграл, стоящий в правой части выражения (16), содержащий ядра H_1 и H_2 , действительно является критерием интегрального подобия второго рода (критерии интегрального подобия второго рода зависят от последовательности).

Можно показать, что подобие всех многостадийных неизотермических химических реакций выражается через критерии интегрального подобия второго рода, физический смысл которых результативно не отличается от смысла критериев интегрального подобия первого рода, — это безразмерная величина энергии всех элементарных актов процесса.

6. Исследование более сложных неизотермических реакций. Для неизотермических реакций, протекающих в три, четыре и более «стадий», получаются еще более сложные выражения, содержащие многократные интегралы. Наличие многократных интегралов не является затруднением, принципиальным для вычислений критериев, но содержащиеся в них коэффициенты, число которых при этом возрастает, создают действительно принципиальное затруднение для отыскания критериев B , ибо весьма усложняют эмпирическую часть исследования, сопряженную с трудностями отыскания коэффициентов скорости всех промежуточных реакций. Все эти затруднения являются следствием недостаточной эффективности средств формальной кинетики. Для упрощения искомых критериев подобия B целесообразно для сложных многостадийных превращений, когда это возможно, пользоваться схемами, отличными от схем формальной кинетики.

Поступило
21 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. М. Брейтман, ЖФХ, 18, в. 9 (1944).