

В. М. БРЕЙТМАН

## ИНТЕГРАЛЬНЫЕ УРАВНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 19 IV 1951)

1. Для реальных химических процессов, особенно совершающихся при переменных условиях, обычно совершенно не оправдываются широко распространенные в настоящее время схемы их описания, базирующиеся на представлении об однозначности зависимости различных характеристик  $Y$ ,  $dY/dt$  и т. д. материальной системы в данный момент времени  $t$  от синхронных с ними значений различных «условий»  $u(t)$  процесса ( $u(t) = T(t)$ ,  $u(t) = P(t)$  и др.). При этом совершенно игнорируется тот фундаментальный факт, что в реальных химических процессах упомянутые характеристики являются функциями множеств значений «условий»  $u$  процесса, в частности функциями бесконечных множеств, как, например, функциями линий и пр. Для таких процессов упомянутая однозначная зависимость не существует, она невозможна. А следовательно, невозможно и описание реальных химических процессов с помощью обыкновенных дифференциальных уравнений, которыми только и располагает современная химическая кинетика. Описание реальных химических процессов может быть осуществлено дифференциальными уравнениями в частных производных или интервальными и интегро-дифференциальными уравнениями (<sup>1</sup>).

2. В свете этих представлений рассмотрим те общие предпосылки, которые лежат в основании вывода интегрального уравнения химического превращения.

Рассмотрим пример реального химического превращения, протекающего во времени  $t$  при переменных условиях  $u(t)$ . Зададимся вопросом, какой вид имеет та некоторая функция  $q(t_1)$ , которая однозначно определяет воздействие условий  $u$  на процесс в каждый из промежуточных моментов времени  $t_1$  ( $0 \leq t_1 \leq t$ ). Однозначное определение этой функции через синхронное значение  $u(t_1)$  в момент  $t_1$  возможно только при мгновенности, или, иными словами, при бесконечно большой скорости трансформации условия  $u(t_1)$  в изменение характеристики  $Y(t_1)$  материальной системы в этот самый момент  $t_1$ . Если же эта трансформация происходит с конечной скоростью, т. е. во времени, то тогда она является процессом, непрерывно воздействующим на систему. Этот процесс может в отдельных случаях иметь максимум и период затухания или в общем случае быть периодическим.

Всякое событие, например воздействие световым потоком, произошедшее в данный момент  $t_1$ , оставляет в системе некоторый след, некоторое перераспределение или изменение энергий, длительно воздействующий на систему, который мы назовем след-процессом, обозначив его через  $R$ .

Простым примером след-процесса при химическом превращении является возбуждение световой вспышкой цепи реакций, развиваю-

щихся и при отсутствии светового воздействия. Будем рассматривать все явления как многообразия след-процессов.

Для простоты иллюстрации сказанного ограничимся рассмотрением глубины  $x(t)$  (концентрации) химического превращения, протекающего при переменной температуре  $T(t)$ . Доля активных частиц, имеющих энергию, равную или превышающую  $E$ , определяется законом распределения энергии, например законом Больцмана, т. е.

$$\omega [T(t_1)] = \omega_1(t_1) = Me^{-E/RT(t_1)}. \quad (1)$$

Соответственно этому в момент  $t_1$  число  $N_E$  активных молекул в 1 моле будет

$$N_E(t_1) = N_0\omega_1(t_1), \quad (2)$$

где  $N_0$  — число Авогадро.

С другой стороны, нет оснований считать, что все активные молекулы прореагируют. Существует ряд обстоятельств, препятствующих совершению элементарного химического акта: дезактивация в результате столкновения с неактивными молекулами — со стенкой и пр.; неблагоприятные геометрические расположения молекул в момент их сближения; распад образовавшихся молекул при недостаточной скорости рассеивания экзотермической энергии реакции; кратковременность соударений, не обеспечивающая перераспределение энергии во внутрь молекул, и пр. Поэтому в момент  $t_1$  доля элементарных химических актов, начавшихся в момент  $t_2$  ( $0 \leq t_2 \leq t_1$ ), не равна  $N_E(t_1)$ .

Следовательно, существует лишь вероятность  $H$  того, что процессы взаимодействия активных молекул, начавшиеся в момент  $t_2$ , закончатся химическим актом к моменту  $t_1$ . Эта вероятность завершения является, как видно, функцией двух переменных  $t_1$  и  $t_2$ , т. е.  $H(t_1, t_2)$  (рис. 1). Поэтому число элементарных химических актов в 1 моле, начавшихся в момент  $t_2$ , при наличии в этот момент  $N_E(t_2)$  активных молекул, к моменту  $t_1$  окончания этих актов будет выражаться след-процессом  $R$ :

$$R(t_1, t_2) = N_E(t_2) H(t_1, t_2). \quad (3)$$

Теперь мы можем определить искомую функцию  $q(t_1)$ , однозначно определяющую воздействие условий  $u$  на процесс химического превращения в момент  $t_1$ . Функция  $q(t_1)$  является интегралом след-процессов  $R$ :

$$q(t_1) = \int_0^{t_1} R(t_1, t_2) dt_2 = \int_0^{t_1} N_E(t_2) H(t_1, t_2) dt_2, \quad (4)$$

т. е.  $q(t_1)$  однозначно определяется всеми прошлыми условиями, имевшими место за время от 0 до  $t_1$ , а не одним только синхронным условием  $u(t_1) = T(t_1)$ , и т. п.

3. Число элементарных химических актов за время  $dt_1$  есть

$$f[x(t_1)] q(t_1) dt_1. \quad (5)$$

Если химический процесс многостадийен <sup>(2)</sup> или, например, существуют условия, приводящие к разрушению молекул продукта реакции, то, следовательно, не вся концентрация продукта реакции, образовавшаяся в момент  $t_1$ , сохранится к данному моменту  $t$ . Доля концентрации продукта реакции, которая сохранится к моменту  $t$ , определяется вероятностью сохранения  $K$  этой концентрации за время от  $t_1$  до  $t$ , являющейся функцией этих двух переменных, т. е.  $K(t, t_1)$ .

Следовательно, общее количество  $x(0, t) = x(t) - x(0)$  продукта реакции, образовавшегося и сохранившегося за время от 0 до  $t$ , определяется интегральным уравнением

$$x(0, t) = \int_0^t f[x(t_1)] K(t, t_1) q(t_1) dt_1 \quad (6)$$

(где  $q(t_1)$  — эффективный коэффициент превращения), или

$$x(0, t) = \int_0^t f[x(t_1)] K(t, t_1) dt_1 \int_0^{t_1} R(t_1, t_2) dt_2. \quad (7)$$

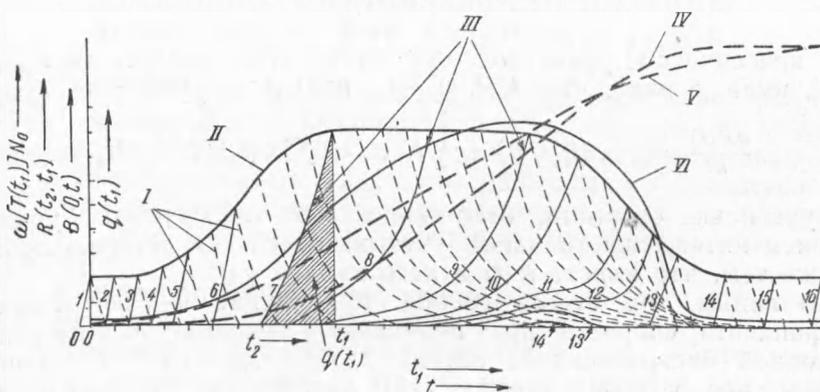


Рис. 1. Схематическое изображение накопления  $q(t_1)$  (к моменту  $t_1$ ) воздействий всех след-процессов  $R(t_2, t_1)$ , возникших за время от 0 до  $t_1$ :  $q(t_1) = \int_0^{t_1} R(t_2, t_1) dt_2$ ,

где  $0 \leq t_2 \leq t_1 \leq t$ . I —  $N_E(t_2)H(t_2, t) - R(t_2, t)$ ; II —  $N_E = N_0 \omega[T(t_1)]$ ;

III —  $R(t_2, t_1) = N_E(t_2)H(t_2, t_1)$ ; IV —  $B_q(0, t) = \int_0^t q(t_1) dt_1$ ; V —  $B_{N_E}(0, t) =$

$$= \int_0^t N_E(t_1) dt_1; \quad VI — q(t_1)$$

4. В случае одностадийного реального химического процесса, когда образовавшийся продукт не претерпевает никаких дальнейших превращений, вероятность его сохранения будет  $K(t, t_1) = 1$ . В этом случае из (6) получим:

$$x(0, t) = \int_0^t q(t_1) f[x(t_1)] dt_1, \quad (8)$$

или скорость реального одностадийного химического превращения:

$$\frac{dx(t)}{dt} = f[x(t)] \int_0^t N_E(t_1) H(t, t_1) dt_1. \quad (9)$$

В тех случаях, когда вид  $H$  заранее неизвестен, из уравнения (9) на основании известных  $x$ ,  $f$  и  $N_E$  может быть найдено  $H$  путем обращения уравнения (9) в новое интегральное уравнение с неизвестной  $H$ , которая найдется в результате решения этого нового уравнения.

В частном случае, при постоянных условиях, например, при  $T(t_1) = \text{const}$ , когда  $N_E(t_1) = \text{const}$ ,  $\omega(t_1) = \text{const}$ , для времен  $t$ , превышающих величину  $\theta_{кр} = t - t_1$ , при которых кривая вероятности

элементарного химического акта оказывается  $H(\theta) = \text{idem}$ , найдем, что величина  $q(t)$  принимает некоторое постоянное значение (при  $0 \leq \theta \leq \theta_{кр}$  величина  $H$  возрастает от 0 до максимального значения и затем падает, асимптотически приближаясь к 0). Таким образом,

$$(q(t))_{T=\text{const}} = C_2 \int_0^t H(t, t_1) dt_1 = k = \text{const.} \quad (10)$$

Мы видим, что константа скорости  $k$  классической химической кинетики является лишь предельным частным значением эффективного коэффициента превращения  $q$ , соответствующего постоянству условий процесса. В этом случае уравнение (9) превращается в

$$\frac{dx(t)}{dt} = f[x(t)] k, \quad (11)$$

т. е. классическое уравнение одностадийного химического процесса; из (6), имея в виду, что  $K(t, t) = 1$ , получаем уравнение скорости:

$$\frac{dx(t)}{dt} = f[x(t)] q(t) + \int_0^t K'_i(t, t_1) f[x(t_1)] q(t_1) dt_1, \quad (12)$$

т. е. уравнение скорости, отличающееся от классического уравнения наличием интегрального члена, учитывающего всю историю процесса, а также тем, что вместо  $k(t)$  в него входит  $q(t)$ .

Мы видим, что, строго говоря, применение  $k[T(t)]$  в качестве коэффициента скорости при переменной температуре  $T(t)$  является незаконной экстраполяцией закона  $k[T_c] = \text{const}$  (где  $T_c = \text{const}$ ) на условия, при которых понятие  $k(t)$  лишено определенного смысла.

5. Если при одностадийном превращении, описываемом уравнением (9), функция  $f$  очень сложна, то можно, не решая уравнения (9), получить из него новое функциональное уравнение

$$x(0, t) = F[B_2(0, t)], \quad (13)$$

где

$$B_{(2)}(0, t) = \int_0^t q(t_1) dt_1 = B_q(0, t) \quad (14)$$

есть значение критерия интегрального подобия второго рода (т. е. зависящего от последовательности) для реального одностадийного превращения (2).

Аналогично из уравнения (6) после преобразований получим:

$$x(0, t) = F_1[B_{(2)}(0, t)], \quad (15)$$

где

$$B_2(0, t) = \int_0^t q(t_1) K(t, t_1) dt_1 \quad (16)$$

есть значение критерия интегрального подобия второго рода для реального многостадийного химического процесса.

При постоянных условиях, когда  $q = \text{const}$ , имеем

$$B_n(0, t) = \int_0^t K(t, t_1) dt_1. \quad (17)$$

Функции  $F$  и  $F_1$ , аналогично тому, как это имеет место в классической теории подобия, находятся эмпирически.

Поступило  
21 VI 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. М. Брейтман, ЖФХ, 18, в. 9 (1944). <sup>2</sup> В. М. Брейтман, ДАН, 78, № 3 (1951).