

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. В. БРЕЙТМАН

**ИНТЕГРАЛЬНОЕ ПОДОБИЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ЦЕПНЫХ
ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ**

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

Теория цепных химических реакций содержит общие кинетические закономерности, формулированные для цепных изотермических реакций. Попытаемся, исходя из известных дифференциальных уравнений кинетики изотермических цепных реакций, вывести кинетические критерии интегрального подобия неизотермических цепных химических реакций.

1. Неизотермические цепные реакции без разветвления цепей. В простейшем случае изотермических цепных реакций без разветвляющих цепей процесс описывается уравнением (1)

$$\frac{dn(t)}{dt} = n_0 - gn(t), \quad (a)$$

справедливым для случая, когда в начальный момент $t = 0$ концентрации активных центров $n(0) = 0$, где $n(t)$ — концентрация активных центров в момент t ; n_0 — концентрация спонтанно образующихся или искусственно создаваемых начальных центров; g — коэффициент гибели активных центров.

При переменной температуре на основании уравнения (a), вводя безразмерную концентрацию активных центров $\xi(t) = n(t) / \alpha$, где α — некоторая постоянная концентрация, получим линейное дифференциальное уравнение с переменными коэффициентами:

$$d\xi / dt = \xi_0 [T(t)] - g [T(t)] \xi(t), \quad (1)$$

в котором ξ_0 и g являются неявными функциями времени, определяемыми посредством неявной функции времени $T(t)$.

Интегрируя (1), получим (3, 4):

$$\xi(t) = B_{(2)}(0, t), \quad (2)$$

где

$$B_{(2)}(0, t) = \int_0^t \xi_0 [T(\tau)] e^{-B_1(\tau, t)} d\tau, \quad (3)$$

в котором

$$B_{(1)}(\tau, t) = \int_{\tau}^t g [T(\tau_1)] d\tau_1. \quad (4)$$

Здесь $B_{(2)}(0, t)$ есть критерий интегрального подобия неизотермической цепной реакции без разветвлений.

Формально этот критерий $B_{(2)}$ совпадает с критерием неизотермической обратимой реакции первого порядка, т. е. простейшей многостадийной реакции. В этом сказывается преимущество пользования цепной теорией сравнительно с формальной кинетикой (4).

2. Неизотермические цепные реакции с разветвлением цепей. При разветвлении цепей изотермическая цепная реакция, как показал Н. Н. Семенов, может быть приближенно описана* уравнением (1):

$$\frac{dx(t)}{dt} = \frac{\delta}{\Delta\tau_1 p_1} x(t) [(p_0 - p'_1) x(t)], \quad (6)$$

где δ — вероятность разветвления цепи на данном звене; $\Delta\tau_1$ — время жизни одного звена цепи; p_0 — начальное давление газа; p_1 — нижнее критическое давление газа; $p'_1 = p_1^2/p_0$. Интегрируя (6), полагая $x(t_{\max}) = (p_0 - p'_1)/2$, в пределах времени от t_{\max} , когда скорость достигает максимума, до t , получаем безразмерное выражение:

$$\xi(t) = \frac{1}{1 + e^{-Se(t-t_{\max})}}, \quad (6, 1)$$

где $\xi(t) = \frac{x(t)}{p_0 - p_1}$ есть относительная концентрация, а безразмерная величина $Se(t-t_{\max}) = \frac{\delta(p_0 - p'_1)}{\Delta\tau_1 p_1} (t - t_{\max})$ может быть названа критерием Н. Н. Семенова для конечно-однозначного, т. е. классического подобия данной изотермической цепной реакции. Следовательно, для изотермической цепной реакции

$$\xi(t) = f[Se(t-t_{\max})]. \quad (6, 2)$$

Для неизотермического цепного превращения с разветвляющимися цепями, согласно приближенному уравнению (6), получим соответственно приближенное уравнение типа Бернулли:

$$dx(t)/dt = \varphi(t)x(t) - f(t)x^2(t), \quad (5)$$

где $\varphi(t) = \frac{\delta(t)(p_0 - p'_1(t))}{\Delta\tau_1(t)p_1(t)}$, $f(t) = \frac{\delta(t)}{\Delta\tau_1(t)p_1(t)}$.

Интегрируя (5) в пределах от t_{\max} до t , полагая $\xi(t) = \frac{x(t)}{\varphi(t_{\max})} f(t_{\max})$, получим значение $\xi(t)$:

$$\xi(t) = \frac{1}{2e^{B_{(1)\varphi}(t, t_{\max})} + \frac{\varphi(t_{\max})}{f(t_{\max})} B_{(2)f\varphi}(t, t_{\max})}, \quad (6)$$

где

$$B_{(1)\varphi}(t, t_{\max}) = \int_{t_{\max}}^t \varphi(\tau) d\tau, \quad (7)$$

$$B_{(2)f\varphi}(t, t_{\max}) = \int_{t_{\max}}^t f(\tau) e^{-B_{(1)\varphi}(t, \tau)} d\tau. \quad (8)$$

3. Неизотермические сложные цепные реакции. Н. Н. Семенов (2) показал, что при любой изотермической сложной

* Н. Н. Семенов в своем уравнении (101') ((1), гл. III, § 6), выведенном им из уравнения $\frac{dn}{dx} = \frac{n_0}{w} + (\delta - \beta)$ (99), пренебрегает членом $\frac{n_0}{w}$.

решение которого дает

$$\xi_k(t) = B_{(2)p\Sigma}(0, t), \quad (19)$$

где

$$B_{(2)p\Sigma}(0, t) = \int_0^t p(\tau) e^{-B_{(1)\Sigma}(\tau, t)} d\tau, \quad (20)$$

содержащее

$$B_{(1)\Sigma}(\tau, t) = \int_{\tau}^t \Sigma_k(\tau_1) d\tau_1, \quad (21)$$

является критерием интегрального подобия изменений $\xi_k(t)$ (ибо размерности величин p и Σ_k здесь также $[1/t]$).

4. Универсальность типа критериев интегрального подобия всех неизотермических цепных превращений. Сравнивая последние результаты с критериями интегрального подобия, найденными выше для простых цепных неизотермических реакций, мы видим, что существует только один универсальный тип критерия интегрального подобия неизотермических цепных реакций

$$B_{(2)}(0, t) = \int_0^t \omega_1(\tau) e^{-B_{(1)}(\tau, t)} d\tau, \quad (22)$$

содержащий критерий

$$B_{(1)}(\tau, t) = \int_{\tau}^t \omega_2(\tau_1) d\tau_1, \quad (23)$$

где $B_{(2)}$ критерий второго рода; $B_{(1)}$ — критерий первого рода; ω_1 и ω_2 — функции времени, зависящие от температуры (являющейся неявной функцией времени) соответственно закону распределения энергии частиц (например, закону Больцмана и др.).

Следовательно, при любых сложных неизотермических цепных реакциях определяемые состояния Y (например, физико-химические свойства, концентрация и т. д.) являются функциями ^(3, 4):

$$Y(t) - Y(0) = \Psi[B_{(2)}(0, t)], \quad (24)$$

где $B_{(2)}$ — кинетический критерий интегрального подобия второго рода для всех неизотермических цепных реакций, причем уравнение (24) будет справедливым и для тех сложных процессов, для которых решение системы (9) практически невозможно. Так как к этому типу относится преобладающее большинство сложных реакций, сопровождающихся образованием промежуточных продуктов, то, следовательно, выражение (24) является сравнительно общим типом функционального уравнения, описывающего изменения определяемых состояний в сложных неизотермических химических превращениях ⁽⁴⁾.

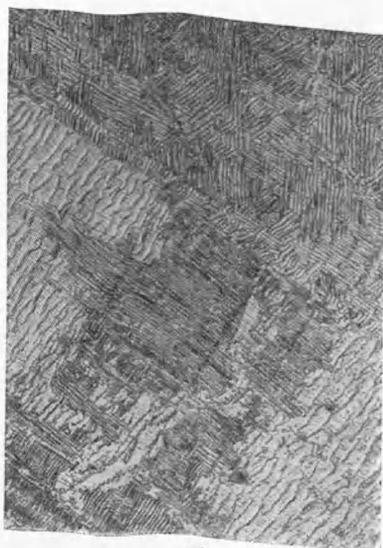
Поступило
15 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Семенов, Цепные реакции, 1934. ² Н. Н. Семенов, ЖФХ, 17, в. 4 (1943). ³ В. М. Брейтман, ЖФХ, 18, в. 9 (1944). ⁴ В. М. Брейтман, ДАН, 78, № 3 (1951).



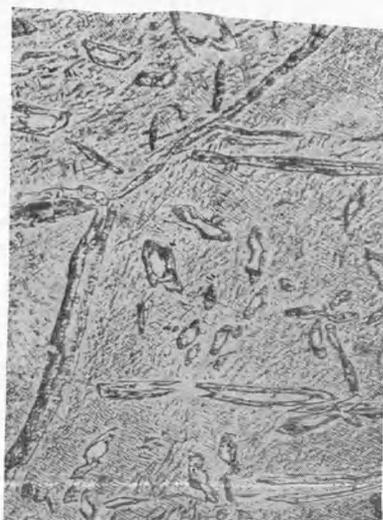
a



б



в



г

Рис. 3. Микроструктура отожженных сплавов разреза Fe—NiAl: *a*—75 ат. % железа, *б*—70 ат. % железа, *в*—65 ат. % железа, *г*—сплав с 23,75 ат. % алюминия разреза для 50 ат. % железа. $\times 500$