

## К теории неизотермических процессов. I.

А. М. Маркевич

Рассмотрена динамика изменения концентрации продуктов обратимой эндотермической реакции, протекающей в неизотермических условиях.

Путем сопоставления термодинамических и кинетических характеристик системы установлена связь между этими величинами и скоростью изменения температуры. Сформулирован критический режим, определяющий условия задержки реакции.

Развитие химической технологии и разработка новых технологических процессов зачастую сталкиваются с необходимостью проведения реакций при высоких температурах и малых временах пребывания реагентов в реакционной зоне, когда имеют место высокие скорости нагревания или охлаждения химически активных смесей. Особенности протекания химических реакций в такого рода неизотермических условиях изучены далеко недостаточно. В лабораторной практике при исследовании химических реакций, протекающих при повышенных температурах, обычно принимается, что в процессе предварительного нагревания исходных веществ реакция практически не имеет места, и начало реакции связывается с моментом достижения системой заданной температуры  $T_1$ . При относительно малых временах нагревания такое допущение вполне законно. Если же период нагревания оказывается достаточно продолжительным и к моменту достижения  $T_1$  некоторая доля исходных веществ успевает вступить в реакцию, то такой режим нагревания не позволяет считать, что изучение реакции при  $T_1$  начато в свежей смеси.

Очевидно, что для реакций автокаталитического типа, например, для реакций окисления углеводородов, увеличение продолжительности нагревания повлечет за собой сокращение периода индукции. В реакциях горения различные приемы подогрева исходной смеси могут привести к различной продолжительности задержки воспламенения, поскольку закон повышения температуры от  $T_0$  до температуры воспламенения определяет степень предварительной химической подготовки смеси и, соответственно, концентрацию активных промежуточных продуктов, играющих большую роль в процессах воспламенения.

Следовательно, условия нагревания исходной смеси и, прежде всего, скорость повышения температуры могут оказать влияние на кинетику процесса. Естественно, что эти условия будут зависеть от величины коэффициента теплопередачи, теплоемкости системы,

константы скорости реакции, концентрации компонентов, величины самой температуры  $T_1$  и др.

Не менее существенны явления, возникающие в процессе понижения температуры реагирующей системы. Известно, что при обычном горении углеводородов и, в частности, низшего их представителя — метана, продуктами реакции являются вода и двуокись углерода. Если же пламя метано-кислородной смеси резко охладить и тем самым прервать реакцию горения, то в этом случае продукты реакции содержат новые вещества — ацетилен, водород, окись углерода. Именно этот прием интенсивного охлаждения метано-кислородного пламени водой положен в основу нового промышленного процесса производства ацетилена и синтез-газа [1].

Различные приемы принудительного охлаждения реагирующей системы, приводящие к замораживанию реакции, получили название закалки. Оказывается, что роль закалки не ограничивается только областью горения и высоких температур. Этот прием является эффективным и при более мягких условиях ведения реакции. Э. А. Блюмберг и Н. М. Эмануэль [2] и Д. Н. Кнорре и Н. М. Эмануэль [3] обратили внимание на кинетические особенности реакции окисления ацетальдегида кислородом, заключающиеся в том, что температура вспышки такой смеси снижается примерно на  $100^\circ$  (с  $240$  до  $140^\circ\text{C}$ ), если реакция окисления будет на некоторое время прервана путем закалки, что достигается быстрым охлаждением реакционного сосуда. Этими авторами было показано, что наблюдаемый эффект связан с существованием двух форм гидроперекисей, и что путем закалки удается получить преимущественное накопление одной из этих форм.

Явления, связанные с изменением температуры реагирующей системы, наиболее полно рассмотрены применительно к реакции синтеза окиси азота. Этому вопросу в значительной степени посвящена монография Я. Б. Зельдовича, П. Я. Садовникова и Д. А. Франк-Каменецкого [4], где найдены кинетические закономерности реакции и показана роль закалки, т.е. режима охлаждения, который определяет содержание окиси азота в продуктах горения. В наших работах совместно с Ю. Н. Рябининым и И. И. Тамм [5] установлен критический режим закалки окислов азота, что позволило количественно рассмотреть большое число литературных данных и сопоставить их между собой.

В настоящей работе сделана попытка на примере наиболее простого типа реакции — обратимой равновесной реакции — рассмотреть особенности протекания такого процесса в неизотермических условиях, когда роль кинетических затруднений в становлении термодинамического равновесия становится особенно заметной, и привлечь тем самым внимание к изучению различных химических реакций в таких мало изученных условиях.

Рассмотрим простейшую обратимую реакцию



константа равновесия которой определяется как

$$k = \frac{[B]}{[A]} = k_0 e^{\frac{Q}{RT}}, \quad (2)$$

где  $[A]$  и  $[B]$  — равновесные концентрации исходного и конечного вещества,  $Q$  — теплота реакции. Равновесная концентрация продукта реакции  $[B]$  согласно (2) выразится как

$$[B] = [A] k_0 e^{\frac{Q}{RT}}. \quad (3)$$

Если наблюдать реакцию или, иначе говоря, процесс установления равновесия при постоянной температуре, то именно эта величина  $[B]$  определяет тот предел, который в ходе всего процесса остается постоянным. Если же реакция протекает в условиях меняющейся температуры, когда  $T = f(t)$ , то одновременно меняется также величина предельной (равновесной) концентрации, скорость изменения которой  $[W]$  может быть найдена путем дифференцирования (3) по времени

$$W = \frac{d[B]}{dt} = k_0 e^{\frac{Q}{RT}} \frac{d[A]}{dt} - \frac{k_0 Q [A]}{RT^2} \varphi e^{\frac{Q}{RT}}, \quad (4)$$

где  $\varphi = \frac{dT}{dt}$  есть скорость изменения температуры, характеризующая степень неизотермичности процесса.

Преобразуя и учитывая, что

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt}, \quad (5)$$

выражение (4) приводится к виду

$$W = -\frac{k_0 N Q}{RT^2} \varphi e^{\frac{Q}{RT}}, \quad (6)$$

где зависимость от концентрации компонентов учитывает множитель

$$N = \frac{[A]^2}{[A] + [B]}.$$

Если функция  $[W]$  представляет скорость изменения равновесной концентрации продукта реакции и для любого момента времени именно  $[B]$  является предельным значением  $B$ , то истинная концентрация  $B$  в каждый момент времени определяется скоростью накопления этого продукта, т. е. разностью между скоростями его образования  $w_1$  и расходования  $w_2$ , т. е.  $W = w_1 - w_2$ . Температурные зависимости  $w_1$  и  $w_2$  могут быть выражены экспоненциальными функциями, причем разность энергий активации  $E_1$  и  $E_2$  равна теплоте реакции  $Q$ . Если  $w_2$  мало по сравнению с  $w_1$ , то  $W$  с известным приближением также может быть выражено экспоненциальной функцией. Примем, что

$$W = Le^{-\frac{E_1}{RT}}, \quad (7)$$

где  $L$  — множитель, зависящий от природы и концентраций реагирующих веществ.

В зависимости от соотношения скоростей  $[W]$  и  $W$  возможны два крайних случая:

1. Если в некотором интервале  $t_1 - t_2$  сохраняется условие

$$W < [W], \quad (8)$$

то внутри этого интервала разность  $[B] - B$  всегда растет, т. е.

$$([B] - B)_{t_2} < ([B] - B)_{t_1}. \quad (9)$$

Другими словами, до тех пор, пока скорость химической реакции остается меньше скорости изменения равновесной концентрации, истинная концентрация  $B$  никогда не достигнет равновесной величины  $[B]$ .

2. Если же в интервале  $t_1 - t_2$  имеет место обратное неравенство, т. е.

$$W > [W], \quad (10)$$

то разность  $[B] - B$  со временем уменьшается

$$([B] - B)_{t_2} > ([B] - B)_{t_1}, \quad (11)$$

т. е. истинная концентрация  $B$  приближается к равновесной величине  $[B]$ .

Если же в условиях опыта достигается такая температура, при которой знак неравенства (8) или (10) меняется на обратный, то при этом в некоторый момент времени должно строго выполняться равенство:

$$W = [W]. \quad (12)$$

Назовем этот момент времени  $t_k$  и отвечающую ему температуру  $T_k$  критическими. Пользуясь выражениями (6) и (7), равенство (12) может быть записано в виде:

$$Le^{-\frac{E_1}{RT_k}} = -\frac{k_0 N Q}{RT_k^2} \varphi_k e^{\frac{Q}{RT_k}}, \quad (13)$$

откуда

$$\varphi_k = -\frac{LR}{k_0 N Q} T_k^2 e^{-\frac{Q+E_1}{RT_k}}. \quad (14)$$

Рассмотрим эндотермическую реакцию.

Положив  $Q = -Q$ , после логарифмирования приходим к виду, более удобному для графической интерпретации

$$\ln \varphi_k = \ln \frac{LR}{k_0 N Q} + 2 \ln T_k + \frac{Q - E_1}{RT_k}, \quad (15)$$

где  $Q - E < 0$ . Для небольшого интервала температур, когда  $L$  и  $N$  меняются незначительно, первый член в правой части выражения (15) можно рассматривать как постоянную величину.

График выражения (15) в координатах  $\ln \varphi_k - T_k$  представлен на рисунке 1 (кривая 1). Всякая точка на плоскости в этих координатах характеризует скорость изменения температуры при данной температуре системы и, соответственно, всякая кривая описывает некий закон изменения температуры. Однако, только кривая 1 удовлетворяет выражению (15) и отвечает сохранению критического режима во всем диапазоне температур. Таким образом, эта кривая разделяет плоскость на две части: область, расположенную выше кривой, где для всякой точки сохраняется справедливость неравенства (8) и область, расположенную ниже кривой, где каждая точка отвечает неравенству (10). По определению Я. Б. Зельдовича [4], это — области малой и большой подвижности реакции.

Следовательно, только такое изменение температуры реагирующей смеси отвечает критическому режиму, когда в каждый момент времени выполняется уравнение (15). В действительности, в реальном опыте изменение температуры подчиняется другим законам, связанным с режимом тепловыделения и теплопередачи и определяется всей суммой данных конкретных условий. Примем, что такому реальному изменению температуры отвечает некоторая кривая 2 и рассмотрим состояние реагирующей системы в ходе такого процесса.

Рассмотрим вначале процессы, связанные с повышением температуры. Если, как это имеет место на рисунке 1, кривая 2 пересекает кривую 1, то в процессе повышения температуры реагирующая система переходит из области малой в область большой подвижности реакции, и в точке пересечения выполняется равенство (12). В соответствии со сказанным выше этот процесс можно представить следующей схемой. Пусть кривые 1 и 2 (рисунок 2, верхний график) изображают температурную зависимость скорости химической реакции  $\mathcal{W}$  и скорости изменения равновесной концентрации  $[W]$  при некотором режиме повышения температуры и, соответственно, являются графиками функций (7) и (6). Точка пересечения этих кривых отвечает критической температуре  $T_k$ . В области малой подвижности, левее  $T_k$ , где скорость химической реакции мала, мгновенная концентрация  $B$  будет отставать от равновесного значения  $[B]$ . При дальнейшем

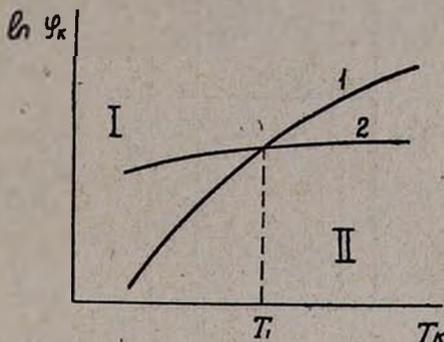


Рис. 1. Области малой (I) и большой (II) подвижности реакции. 1 — критический режим изменения температуры; 2 — изменение температуры в реальном опыте.

повышении температуры и переходе системы в область большой подвижности, правее  $T_k$ , мгновенная концентрация  $B$  будет приближаться к  $[B]$ . Это наглядно представлено на нижнем графике рисунка 2. Таким образом, если в некотором интервале рост температуры не

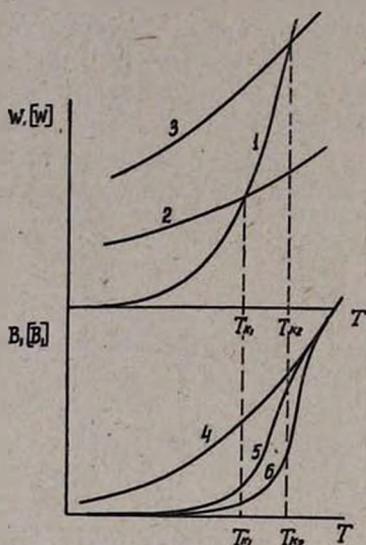


Рис. 2. Переход системы через критический режим при нагревании. 1 — скорость накопления

$\frac{dB}{dt} = W$ ; 2 — скорость изменения

равновесной концентрации  $\frac{d[B]}{dt} = [W]$ ; 3 — то же при

вдвое большем  $\varphi$ ; 4 — равновесная концентрация  $[B]$ ; 5 — мгновенная концентрация  $B$  для режима нагревания 2; 6 — то же для режима нагревания 3.

отвечает условию критического режима (14) и осуществляется быстрее, то в этом интервале реакция мало подвижна и текущая концентрация продукта реакции будет отставать от равновесной величины.

С увеличением скорости процесса подобный эффект будет проявляться сильнее и, соответственно, кривая 5 будет сдвигаться вправо. На том же рисунке кривая 3 изображает ту же функцию  $[W]$ , что и кривая 2, только при вдвое большей скорости обогрева ( $\varphi_3 = 2\varphi_2$ ). Соответствующее изменение концентрации  $B$  в динамике повышения температуры представлено кривой 6.

Рассмотрим теперь явления, связанные с понижением температуры. Если реагирующая система находится в области большой подвижности реакции и с понижением температуры переходит в область малой подвижности реакции, то мгновенное значение концентрации  $B$  остается всегда больше равновесной величины  $[B]$ , стремясь к ней сверху. В момент перехода из области большой подвижности в область малой подвижности скорость реакции становится малой по сравнению со скоростью  $\frac{d[B]}{dt}$ ,

и концентрация  $B$  может значительно превысить равновесную величину. Этот процесс иллюстрирует схема, представленная на рисунке 3. Очевидно, что повышение скорости охлаждения приведет к увеличению  $B$  в охлажденных продуктах реакции (см. кривые 3 и 6). Существенно обратить внимание на то обстоятельство, что максимальный эффект закалки достигается лишь в том случае, когда удастся осуществить наибольшие скорости охлаждения именно при наиболее высоких температурах.

Очевидно, что рассмотренные выше явления могут наблюдаться только при неизотермическом режиме реакции, и их природа как в случае повышения, так и понижения температуры одинакова и связана с тем, что скорость реакции при определенных режимах процесса

оказывается недостаточной и не обеспечивает поддержание концентрации продукта на уровне равновесной величины. Поэтому термин „закалка“ реакции, который принят, кстати говоря, только для процессов, связанных с охлаждением, и никак не относится к режимам нагрева, недостаточно отражает именно природу явления, для характеристики которой правильнее было бы ввести термин „задержка реакции“. В дальнейшем мы будем пользоваться именно этой терминологией.

Схемы рисунков 2 и 3 предполагают, что максимальная температура  $T_{\text{макс.}} \gg T_k$ , так что в процессе нагревания или охлаждения система переходит из одной области подвижности реакции в другую и, что явления, связанные с задержкой реакции, осуществляются именно на границе, или точнее говоря, в пограничной зоне между этими областями. Поэтому, если режим изменения температуры сохраняется постоянным, то величина максимальной температуры не может повлиять на масштаб явлений, связанных с задержкой реакции. Если же  $T_{\text{макс.}} \sim T_k$  или меньше  $T_k$ , то возможны различные промежуточные состояния, снижающие эффект задержки вплоть до нуля.

Выше, для определения критического режима реакции мы воспользовались сопоставлением скорости изменения равновесной концентрации одного из продуктов реакции  $[W]$  со скоростью химической реакции  $W$ . Такой прием позволил достаточно наглядно представить физическую картину всего процесса, определить критические условия и найти связывающую их зависимость. В то же время прием сопоставления скоростей процессов неизбежно приводит к необходимости учета зависимости этих величин от концентрации компонентов. Именно поэтому в выражении (15) появляется член, содержащий  $L, N$ , который учитывает эту зависимость и соответственно для различных  $L, N$ , если интерпретировать выражение (15) графически, имеется семейство кривых, аналогичных кривой I рисунка 1. Следовательно, критические значения, найденные по выражению (15), пригодны только для данных условий и меняются с изменением соотношения и концентрации компонентов. Так, например, для реакции образования окиси азота в пламенах, как это показано расчетом [5], критические значения  $\varphi_k$  и  $T_k$  меняются с изменением

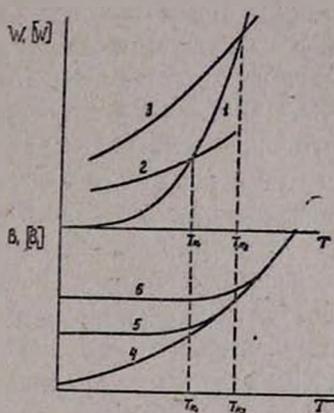


Рис. 3. Переход системы через критический режим при охлаждении. 1 — скорость накопления  $\frac{dB}{dt} = W$ ; 2 — скорость изменения равновесной концентрации  $\frac{d[B]}{dt} = [W]$ ; 3 — то же при вдвое большем  $\varphi$ ; 4 — равновесная концентрация  $[B]$ ; 5 — мгновенная концентрация  $B$  для режима охлаждения 2; 6 — то же для режима охлаждения 3.

давления исходной смеси. Экспериментальные данные подтверждают этот вывод.

Представление о критическом режиме реакции оказалось полезным при рассмотрении реакции синтеза окиси азота. Пользуясь этим методом, удалось рассмотреть и объяснить количественно большое число экспериментальных данных многих авторов [5], изучавших реакцию в самых различных условиях — в стеклянных колбах при  $P_0 \sim 100$  мм рт. ст., в бомбах, когда  $P_0$  достигало 72—125 атм и в адиабатической установке при давлениях в несколько тысяч кг/см<sup>2</sup>. Во всех этих работах исследовались смеси различного состава и изменялось разнообразное горючее.

В настоящей работе мы воспользуемся этой реакцией для сопоставления расчетных значений выхода окиси азота, найденных Зельдовичем, Садовниковым и Франк-Каменецким [4], с нашими данными, полученными с помощью зависимостей, определяющих критический режим задержки реакции.

В соответствии с теорией Зельдовича, Садовникова и Франк-Каменецкого, подвижность реакции, а следовательно и выход  $NO$ , определяется безразмерным критерием подвижности реакции  $k(t_0)\tau_2 NO_m$ , где  $k(t_0)$  — константа скорости распада  $NO$  при максимальной температуре, когда установилась равновесная максимальная концентрация  $NO_m$  и  $\tau_2$  — характеристическое время реакции, определяемое как

$$\tau_2 = \frac{R}{129000a_2}, \text{ где коэффициент } a_2 \text{ характеризует интенсивность}$$

охлаждения системы, подчиняющейся закону  $\varphi = a_2 T^2$ .

Результаты расчета для трех различных условий опыта, отвечающих скоростям охлаждения  $9 \cdot 10^4$ ,  $9 \cdot 10^5$  и  $9 \cdot 10^6$   $\frac{\text{град.}}{\text{сек}}$

$T_{\text{макс.}} = 3000^\circ K$ , представлены в таблице 1. Расчет проведен для воздуха  $\left( P_{N_2} = 3,5 \cdot 10^{-2} \frac{\text{моль}}{\text{литр}}; P_{O_2} = 9,4 \cdot 10^{-3} \frac{\text{моль}}{\text{литр}} \right)$ .

Таблица 1

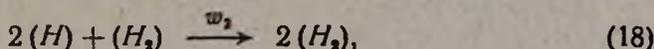
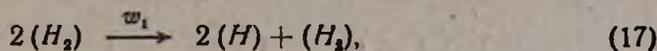
Сопоставление расчетных значений выхода  $NO$ , найденных различными методами

$k(t_0)\tau_2 NO_m$	Выход $NO$	В % к $NO_m$
	По Зельдовичу, Садовникову и Франк-Каменецкому	Данные наших расчетов
10	48	47
1	74	70
0,1	94	около 100

Эти условия опыта отвечают величине критерия подвижности, равной 10,1 и 0,1, т. е. именно тем значениям, для которых Зельдовичем, Садовниковым и Франк-Каменецким приведены числовые значения выхода  $\Lambda O$ .

Очевидно, что данные таблицы 1 иллюстрируют вполне хорошую сопоставимость найденных нами значений с расчетными данными Зельдовича, Садовникова и Франк-Каменецкого [4].

Рассмотрим в качестве примера обратимую реакцию диссоциации водорода. Пусть механизм реакции отвечает схеме



где  $(H_2)$  и  $(H)$  — концентрации молекул и атомов водорода. Скорости этих процессов описываются выражениями

$$w_1 = k_1 (H_2)^2 e^{-\frac{E_1}{RT}}, \quad (19)$$

$$w_2 = k_2 (H)^2 (H_2) e^{-\frac{E_2}{RT}}, \quad (20)$$

где  $E_1$  и  $E_2$  — энергии активации. Из условия равновесия  $w_1 = w_2$  определим равновесную концентрацию атомов

$$[H] = \sqrt{\frac{k_1}{k_2} (H)} e^{\frac{E_2 - E_1}{2RT}}. \quad (21)$$

Дифференцируя последнее выражение, находим скорость изменения равновесной концентрации атомов

$$\frac{d[H]}{dt} = \frac{E_1 - E_2}{2RT^2} \varphi \sqrt{\frac{k_1}{k_2} (H)} e^{\frac{E_2 - E_1}{2RT}}. \quad (22)$$

Поскольку скорость накопления атомов водорода  $\frac{d(H)}{dt}$  опреде-

ляется как разность скоростей их образования и гибели, то соответственно имеем

$$\frac{d(H)}{dt} = k_1 (H_2)^2 e^{-\frac{E_1}{RT}} - k_2 (H)^2 (H_2) e^{-\frac{E_2}{RT}}. \quad (23)$$

Приравнявая затем (22) и (23), после преобразования приходим к уравнению критического режима

$$\varphi_k = \frac{2RT_k^2}{E_1 - E_2} \left[ \sqrt{\frac{k_1}{k_2} (H_2)^3} e^{\frac{E_1 - E_2}{2RT_k}} - \sqrt{\frac{k_2^3}{k_1} (H_2) (H)^2} e^{-\frac{3E_2 - E_1}{2RT_k}} \right]. \quad (24)$$

Зададимся целью найти условия, при которых концентрация атомов водорода становится вдвое больше равновесного значения. Полагая  $(H) = 2[H]$  и подставляя значение  $(H)$  в (24), приходим к выражению

$$\varphi_k = -\frac{6RT_k^2}{E_1 - E_2} \sqrt{k_1 k_2 (H_2)^3} e^{-\frac{E_1 - E_2}{2RT_k}} \quad (25)$$

где знак минус указывает на необходимость ведения процесса в сторону понижения температуры. Примем следующие значения величин, входящих в последнее уравнение: энергию активации реакции (17) примем равной энергии разрыва связи молекулы водорода  $E_1 = 103,2$  ккал и  $E_2$  для реакции (18) примем равной 3 ккал. В действительности вероятно, что  $E_2$  много меньше.

Положим  $k_1 = 10^{-10} \frac{\text{см}^3}{\text{молекул} \cdot \text{см}}$ ,

$k_2 = 10^{-32} \frac{\text{см}^3}{\text{молекул} \cdot \text{сек}}$  и  $(H_2) =$

$= 10^{19} \frac{\text{молекул}}{\text{см}^3}$ . Результаты расчета

в координатах  $\lg \varphi_k - T_k$  представлены на рисунке 4. Здесь же нанесена равновесная концентрация атомов водорода.

Эти данные позволяют найти критическую концентрацию и определить концентрацию атомов водорода при  $T_k$  для различных режимов охлаждения. На рисунке принят закон понижения температуры  $10^4 \frac{\text{град}}{\text{сек}}$ .

Не трудно видеть, что задержка реакции наступает при  $T = 1700^\circ\text{K}$ , т. е. в момент, когда равновесная концен-

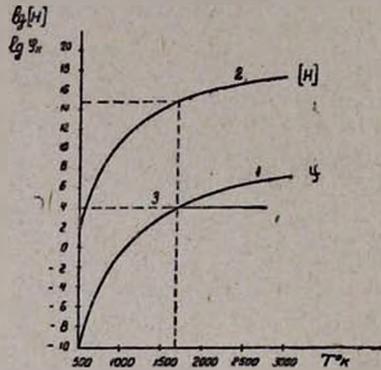


Рис. 4. Режим задержки реакции  $H_2 \rightleftharpoons 2H$ . 1 — критический режим изменения температуры. Рассчитано по (25); 2 — равновесная концентрация атомов водорода. Рассчитано по (21); 3 — закон охлаждения системы, принятый равным  $10^4 \frac{\text{град}}{\text{сек}}$ .

трация атомов водорода  $[H] = 8 \cdot 10^{14} \frac{\text{частиц}}{\text{см}^3}$ . Поскольку выражение (25) было найдено, исходя из условия  $(H) = 2[H]$ , то истинная концентрация атомов составит вдвое большую величину, т. е.  $(H) = 2 \times 8 \cdot 10^{14} = 1,6 \cdot 10^{15} \frac{\text{частиц}}{\text{см}^3}$ . Естественно, что при  $T > 1700^\circ\text{K}$  концентрация атомов близка к равновесной, а при  $T < 1700^\circ\text{K}$  она превышает равновесную величину, оставаясь  $\leq 1,6 \cdot 10^{15} \frac{\text{частиц}}{\text{см}^3}$ .

Следует обратить внимание на то, что приведенный расчет является только схематическим; в частности не учтены другие процессы, приводящие к уничтожению атомов — например, рекомбинация атомов или химическая реакция на поверхности твердого тела. Тем не менее, найденные значения могут в некоторой мере характеризовать режим работы горелки для атомного водорода. Если считать, что скорость охлаждения для газов в условиях такой горелки может

быть оценена равной  $10^4 \frac{\text{град}}{\text{сек}}$  (что по порядку величины соответствует скорости охлаждения в пламенных горелках), то полученные выше данные о температуре закалки и концентрации ( $H$ ) прямо характеризуют работу такой водородной горелки.

Обычно понятие закалки реакции всегда связывается с различными приемами интенсивного охлаждения реагирующей системы, что приводит к появлению в продуктах реакции сверхравновесных концентраций одного или нескольких компонентов. В действительности, для осуществления закалки, или в новой терминологии, задержки реакции, вовсе не требуется применения каких-либо специальных мер интенсификации охлаждения, поскольку всякий закон понижения температуры, если только он не отвечает выражению (15), неизбежно приводит к подобной задержке. При этом, конечно, имеется в виду, что начальная и конечная температуры системы лежат в различных областях подвижности реакции. Изменение скорости процесса меняет только температуру  $T_k$ , при которой осуществляется задержка реакции, и соответственно этой величине, в продуктах реакции устанавливается то или иное соотношение компонентов. Таким образом, явления, связанные с задержкой реакции, имеют место не при каких-то особых условиях, а осуществляются достаточно широко. Масштаб достигаемого эффекта в каждом отдельном случае определяется условиями опыта, в первую очередь, скоростями процессов.

Очевидно также, что задержка реакции может быть осуществлена не только путем изменения температуры системы, но что аналогичные явления должны наблюдаться также при изменении всяких других параметров, влияющих на скорость реакции, в частности при изменении концентрации реагирующих веществ.

Явления, связанные с кинетическими затруднениями установления термодинамического равновесия, не ограничиваются только кругом чисто химических процессов, но наблюдаются также при таких физических явлениях, как изменение агрегатного состояния вещества, при растворении и т. п. Известно, что при определенных условиях возможно понизить температуру жидкости (например, воды) ниже ее температуры замерзания, или повысить выше температуры кипения. Природа и глубина таких явлений переохлаждения или перегрева, равно как и природа процессов, позволяющих получать пересыщенные растворы — например, растворы газов в жидкостях, определяются соотношением скоростей различных процессов, во многом подобных тем, которые были рассмотрены выше, при анализе химически активной системы, находящейся в неизотермических условиях.

## ՈՉԻՋՈՔԵՐՄԻԿ ՊՐՈՑԵՍՆԵՐԻ ԹԵՈՐԻԱՅԻ ՀԱՐՑԻ ՇՈՒՐՋԸ: I.

Ա. Մ. Մարկևիչ

Ա մ փ ո փ ու մ

Բարձր ջերմաստիճաններում քիմիական ռեակցիաները իրագործելու և ուսումնասիրելու համար անհրաժեշտություն է զգացվում հետազոտել նրանց կինետիկական առանձնահատկությունները ոչ իզոթերմիկ պայմաններում:

Ներկա աշխատության մեջ քննարկված է ոչ իզոթերմիկ պայմաններում ընթացող հակադարձելի էնդոթերմիկ ռեակցիայի պրոդուկտների կոնցենտրացիաների փոփոխվելու դինամիկան: Սիստեմի թերմոդինամիկական և կինետիկական բնութագրությունները համեմատելու միջոցով հաստատված է այդ մեծությունների և ջերմաստիճանի փոփոխվելու արագության միջև եղած կապը: Ցույց է տրված, որ ջերմության փոփոխվելու ռեժիմը կարող է էսպես ազդել ռեակցիան ընթանալու կինետիկայի վրա: Ձևակերպված է ռեակցիայի դանդաղեցման պայմանները որոշող կրիտիկական ռեժիմը: Որպես օրինակ քննարկված է ջրածնի դիսոցման հակադարձելի ռեակցիան:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. „IV Международный нефтяной конгрес“ Т. 5. Химическая переработка нефти и газа, стр. 69, Изд. Государственного Научно-Технического Издательства нефтяной и горно-топливной литературы, 1956.
2. Э. А. Блюмберг, Н. М. Эмануэль, ДАН, 57, 361 (1947).
3. Д. Г. Кнорре, Н. М. Эмануэль, ЖФХ 26, 425 (1952).
4. Я. Б. Зельдович, П. Я. Садовников, Д. А. Франк-Каменецкий, „Окисление азота при горении“. АН СССР, 1947.
5. А. М. Маркевич, И. И. Тамм, Ю. Н. Рябинин, ЖФХ 33, 559, 764 (1954).