

О КИНЕТИЧЕСКОМ ВЕСЕ ПРОЦЕССА, ОБРАЗУЮЩЕГО ОДНО ИЗ ЗВЕНЬЕВ В СИСТЕМЕ СЛОЖНОГО ПРОЦЕССА. I

Я. В. Дурдин

Лаборатория неорганической химии Ленинградского Ордена Ленина
Государственного университета

Физико-химические процессы и химические реакции, особенно гетерогенные, обычно могут рассматриваться как цепь более простых, последовательно протекающих процессов. При трактовке закономерностей, определяющих скорость протекания таких сложных процессов, нередко используются представления, в которых степень влияния процесса, образующего одно из звеньев в системе сложного процесса, на кинетику всей системы, связывается с представлением о присущей этому процессу скорости.

Обычно при этом рассматривается простейший случай, в котором один из процессов в системе принимается замедленным, все же остальные процессы трактуются как очень быстро протекающие. Медленный процесс принимается определяющим кинетику системы. Этот процесс иногда называют процессом, лимитирующим скорость сложного процесса. Остальные процессы считаются, в этом случае, не имеющими заметного влияния на кинетику системы. Общеизвестным примером может служить теория скоростей гетерогенных реакций Нернста—Бруннера, в которой процессы, совершающиеся на границе фаз, принимаются протекающими очень быстро, а процесс диффузии реагентов рассматривается как медленный, определяющий кинетику реакции процесс. Подобный подход к данному вопросу является, во-первых, чисто качественным, но, кроме того, и далеко неточным в своем смысловом содержании.

Более подробный анализ этого вопроса и является темой данной работы. Чтобы представить себе более детально стоящую перед нами задачу, укажем на следующие положения.

Рассматривая систему последовательно совершающихся процессов, мы должны в общем случае допустить, что каждый из процессов, образующих одно из звеньев этой системы, оказывает некоторое (большее или меньшее) влияние на кинетику системы. Иначе говоря, каждому из последовательно совершающихся процессов может быть приписан известный кинетический вес в системе. В частном случае кинетический вес данного процесса может быть равен нулю. * Отсюда очевидно, что, при общей трактовке интересующего нас вопроса, нам необходимо иметь величины, могущие служить количественною мерою кинетического веса данного процесса в системе. Как будет показано в дальнейшем, влияние данного процесса на кинетику системы, а следовательно, и его кинетический вес в системе может быть охарактеризован с трех точек зрения:

1) с точки зрения величины влияния данного процесса на закономерности, определяющие скорость протекания всей системы процессов при стационарном режиме;

* Очевидно, что вводимый здесь термин „кинетический вес процесса“ не имеет ничего общего с известным термином „статистический вес“.

2) с точки зрения влияния данного процесса на скорость протекания других процессов;

3) с точки зрения величины смещения равновесия данного процесса при стационарном режиме, точнее—с точки зрения той доли от общего смещения равновесия всей системы, которая падает на данный процесс при данном стационарном режиме.

Существенно уже сейчас указать, что в общем случае эти три характеристики кинетического веса процесса могут иметь количественно различное значение. В дальнейшем нами будет также показано, что в общем случае ни одна из указанных характеристик кинетического веса процесса не может быть определена, исходя из скоростей процессов. Иначе говоря, скорость процесса вообще не является той величиной, которая определяет кинетический вес процесса.

Согласно изложенному, первоочередными задачами нашего исследования являются:

1) уточнение представлений о действительных причинах, определяющих кинетический вес процесса;

2) введение величин, могущих служить мерою кинетического веса процесса с каждой из указанных трех точек зрения.

Эти основные положения безусловно не охватывают всех вопросов, связанных с представлениями о кинетическом весе процесса, подробное рассмотрение которых не может быть дано в одной работе. Более того, в данной работе мы ограничим себя рассмотрением основных принципиальных положений, и отмеченные выше вопросы рассмотрим с известными ограничениями. В первую очередь, мы ограничиваем нашу трактовку кинетического веса процесса случаем, когда в системе последовательно протекающих процессов имеется не более двух процессов, кинетические веса которых соизмеримы. Кроме того, мы исключаем также из рассмотрения те случаи, когда в системе имеются параллельно протекающие процессы, т. е. разветвление цепи. Мы рассматриваем, следовательно, только такие системы, в которых, при стационарном режиме, имеет место равенство скоростей: $v_A = v_B$, где v_A и v_B — скорости последовательно протекающих процессов A и B , равные разности скоростей прямой и обратной реакции.

Укажем также, что рассматривая вопрос о кинетическом весе процессов, мы имеем в виду именно процессы, протекающие при стационарном режиме. Наконец, из указанных выше трех характеристик кинетического веса процесса мы рассмотрим в данной работе только первую, остальные две характеристики, так же как и некоторые дальнейшие обобщения вопроса, будут рассмотрены в последующих работах.

1. Предварительные замечания о параметрах в индивидуальных уравнениях скоростей последовательно совершающихся процессов

Прежде чем перейти к изложению основных вопросов, рассмотрим некоторые общие положения. Допустим, что мы имеем систему из двух последовательно совершающихся процессов A и B . Каждому из этих процессов должно отвечать индивидуальное уравнение, выражающее его скорость как функцию от определенного рода параметров.

Процессы A и B не обязательно должны представлять собою элементарные акты. Каждый из этих процессов может включать в себе несколько элементарных актов. Систему нескольких элементарных актов мы объединяем в один процесс, если скорость этого процесса может быть выражена индивидуальным уравнением. Относительно индивидуальных уравнений, выражающих скорости двух последовательно совершающихся процессов, нам существенно отметить следующее положение. В этих уравнениях мы должны различать два

типа параметров: индивидуальные, входящие только в уравнение скорости данного процесса, и общие, входящие как в уравнение скорости процесса A , так и в уравнение скорости процесса B . Кроме того, нам особенно существенно подчеркнуть, что среди общих параметров, входящих в уравнения скоростей двух последовательно совершающихся процессов, обязательно должен иметься особый параметр, который мы называем регулирующим. Роль и значение этого параметра нами в дальнейшем будут рассмотрены подробно. В настоящий момент укажем только, что необходимость его существования определяется условием равенства скоростей последовательно совершающихся процессов при стационарном режиме.

Для краткой формулировки изложенного мы выразим индивидуальные уравнения скоростей процессов A и B в общей форме в виде:

$$\left. \begin{aligned} v_A &= \varphi_A(x_A; x'_A; \dots y; y' \dots z) \\ v_B &= \varphi_B(x_B; x'_B; \dots y; y' \dots z) \end{aligned} \right\}, \quad (1)$$

где x обозначает индивидуальный параметр, y —общий параметр, z —общий регулирующий параметр. Во избежание недоразумений, оговорим еще следующие выражения. При стационарном режиме не только скорость, но и все параметры, характеризующие свойства системы и самый стационарный режим, имеют определенное значение. С этой точки зрения мы считаем возможным говорить о функциях динамического состояния системы или функциях данного стационарного режима.

Отметим, что при двух соизмеримо замедленных процессах, стационарный режим является заданным, поскольку заданы все параметры в индивидуальных уравнениях скоростей обоих процессов, кроме регулирующего параметра. Последний принципиально всегда может быть найден из условия стационарного режима: $v_A = v_B$.

2. О коэффициенте влияния параметров процесса

Переходя к рассмотрению интересующих нас характеристик кинетического веса процесса, мы начнем с первой из них, с характеристики кинетического веса процесса с точки зрения его влияния на закономерности, управляющие скоростью протекания системы процессов A и B .

Эту общую формулировку мы можем теперь значительно уточнить, указав, что в данном случае мы имеем в виду характеристику кинетического веса процесса с точки зрения величины того влияния, которое сохраняется за индивидуальными параметрами в уравнении скорости данного процесса на скорость системы. Соответствующую количественную меру мы назовем коэффициентом влияния индивидуальных параметров в уравнении скорости процесса или сокращенно—коэффициентом влияния параметров процесса.

Для определения этой величины оговорим следующие положения, которые будут более подробно освещены в дальнейшем.

В первую очередь, введем и оговорим термин „первичное приращение скорости процесса“. Под этим термином мы условимся понимать приращение скорости, рассчитанное из индивидуального уравнения скорости данного процесса и соответствующее заданному изменению только одного индивидуального параметра в этом же уравнении. Если в системе последовательно протекающих процессов имеется, кроме данного процесса, еще один или более, процесс, изменение индивидуальных параметров которого способно

* Примером общего параметра, обычно не играющего роли регулирующего, может служить температура.

влиять на скорость системы, то результирующее изменение скорости всей системы процессов, вызванное изменением индивидуального параметра данного процесса, не будет равно первичному приращению скорости данного процесса. Это неравенство определяется, как будет показано далее, дополнительным самопроизвольным изменением регулирующего параметра.

В соответствии с изложенным мы определим коэффициент влияния параметров данного процесса отношением:

$$\eta = \frac{\text{результирующее приращение скорости системы}}{\text{первичное приращение скорости данного процесса}} \quad (2)$$

3. Переход системы последовательно совершающихся процессов от одного стационарного режима к другому

Чтобы дать введенной нами величине η конкретное выражение, рассмотрим картину перехода двух последовательно совершающихся процессов от одного стационарного режима к другому.

Допустим, что мы наблюдаем переход произвольной пары последовательно протекающих процессов A и B от одного стационарного режима к другому, вызванный изменением одного из индивидуальных параметров в уравнении скорости процесса A или B . Тогда очевидно, что непосредственным результатом изменения индивидуального параметра данного процесса может быть только изменение скорости этого же процесса (первичное приращение скорости). Вместе с тем, переходу системы процессов A и B к новому стационарному режиму должно отвечать равное изменение скоростей обоих процессов.* Поэтому мы можем утверждать, что в системе уравнений скоростей двух последовательно протекающих процессов, способных к переходу от одного стационарного режима к другому, должен существовать регулирующий параметр, изменение которого осуществляет в этом переходе выравнивание скоростей обоих процессов. Этот параметр мы в общем случае будем обозначать буквою z . Мы должны, однако, формально допустить два возможных варианта для выравнивания скоростей процессов A и B под влиянием изменения параметра z . Первый вариант отвечает противоположному знаку у частных производных $\left(\frac{\partial v_A}{\partial z}\right)$ и $\left(\frac{\partial v_B}{\partial z}\right)$. Второй отвечает одинаковому знаку этих производных. Системы процессов A и B , характеризуемые противоположным знаком указанных производных, мы назовем системами антибатного типа. Системы же процессов с одинаковым знаком этих производных мы назовем системами симбатного типа.

Для более наглядной иллюстрации картины, отвечающей переходу системы последовательно протекающих процессов A , B антибатного типа от одного стационарного режима к другому, воспользуемся схемой, изображенной на рис. 1. На этой схеме по оси абсцисс отложены значения регулирующего параметра z по оси ординат—скорости процессов A и B . Сплошные кривые v_A и v_B выражают зависимость соответствующих скоростей от регулирующего параметра z при заданном значении всех прочих параметров

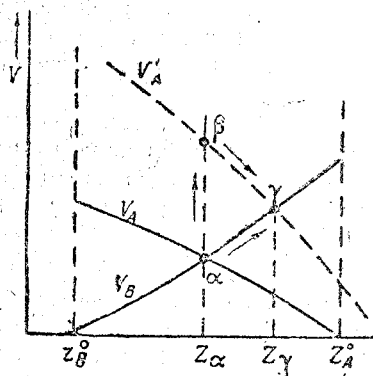


Рис. 1.

* Согласно оговоренному для стационарного режима условию: $v_A = v_B$.

в уравнении скорости данного процесса. Кривые взяты произвольными, но соблюдено условие противоположного знака у производных. Скорость в исходном стационарном режиме задается точкою пересечения этих кривых (α). В данной схеме предполагается, что этот режим нарушается вследствие изменения индивидуального параметра в уравнении скорости v_A . Изменению этого параметра отвечает перемещение кривой v_A в положение пунктирной кривой v'_A . Новый стационарный режим, к которому должна притти система AB , отвечает точке γ пересечения пунктирной кривой v'_A с оставшейся в прежнем положении кривой v_B . Рассматриваемый переход системы процессов A и B от режима α к режиму γ опишется теперь следующим образом. Изменение скорости процесса A , определяемое изменением одного только индивидуального параметра, выразится на рис. 1 перемещением фигуративной точки скорости v_A из точки α в точку β . Соответствующее первичное приращение скорости v_A мы обозначим символом $(\Delta v_A)_\alpha^\beta$. В этот момент скорость v_A равна v_β , скорость v_B сохраняет еще значение, равное v_α . Эту стадию мы можем назвать первой стадией нарушения стационарного режима или просто стадией β . Для этой стадии имеем неравенство $v_A \neq v_B$ в нашем случае: $v_A > v_B$. Далее мы должны принять, что, вследствие совершения процессов A и B с неравными скоростями, в системе происходят изменения, результатом которых является такое изменение регулирующего параметра, которое вновь приводит к равенству скоростей v_A и v_B .

Эту стадию перехода системы процессов A , B к новому стационарному режиму мы можем назвать стадией выравнивания скоростей. На нашей схеме эта стадия выразится в изменении значения параметра z от z_α до z_γ и в соответствующем перемещении фигуративной точки скорости v_A из точки β по пунктирной кривой v'_A в точку γ , а фигуративной точки скорости v_B из точки α по кривой v_B в ту же точку γ , как показано на рисунке стрелками. В точке γ мы вновь имеем равенство скоростей $v_A = v_B$, чем и определяется переход нашей системы к новому стационарному режиму. Приращения, полученные скоростями v_A и v_B в стадии выравнивания, мы обозначим соответственно $(\Delta v_A)_\beta^\gamma$ и $(\Delta v_B)_\alpha^\gamma$, а равное для обеих скоростей v_A и v_B результирующее приращение, получаемое ими в итоге перехода системы от режима α к режиму γ , мы обозначим просто $(\Delta V)_\alpha^\gamma$. Из схемы рис. 1 непосредственно видно, что $(\Delta V)_\alpha^\gamma = (\Delta v_B)_\alpha^\gamma < (\Delta v_A)_\alpha^\beta$. На основании рассмотренной картины перехода системы процессов A и B от стационарного режима α к стационарному режиму γ мы можем высказать следующие основные положения.

В случае системы двух последовательно протекающих процессов A и B антибатного типа, всякое изменение индивидуального параметра в уравнении скорости данного процесса, вызывающее переход системы AB от одного стационарного режима к другому стационарному режиму, сопровождается автоматическим изменением регулирующего параметра z . Указанное изменение регулирующего параметра z всегда происходит в таком направлении, что скорость процесса, получившего первичное приращение, получает под влиянием изменения регулирующего параметра приращение, по знаку обратное первичному, а скорость второго процесса получает приращение одного знака с первичным, чем и определяется выравнивание скоростей обоих процессов и переход системы к новому стационарному режиму.

Результирующее приращение $(\Delta V)_\alpha^\gamma$, получаемое скоростями обоих процессов при переходе от режима α к режиму γ , — в этом случае одного знака с первичным приращением, полученным скоростью данного процесса. По

абсолютной же величине результирующее приращение скоростей обоих процессов меньше первичного. (В частных предельных случаях, когда отношения производных скоростей v_A и v_B по z стремятся к бесконечности, результирующее приращение скоростей обоих процессов может быть равно первичному или нулю.) Нетрудно убедиться, что все эти положения остаются правильными независимо от того, получает ли первичное приращение скорость процесса A или B , а также от того, будет ли первичное приращение скорости данного процесса положительным или отрицательным.

Постараемся теперь пояснить физический смысл рассмотренных нами положений, характеризующих переход антибатной системы процессов A и B от одного стационарного режима к другому. В условиях стационарного режима, для рассматриваемой нами системы последовательно протекающих процессов, должно быть соблюдено равенство скоростей последовательно протекающих процессов. Всякое нарушение этого равенства должно повести к изменению в системе количества веществ, являющихся продуктами по отношению к первому, по последовательности совершения, процессу и исходными веществами по отношению к последующему процессу. Эти вещества мы можем назвать обобщенным термином промежуточного продукта. Для удобства условимся считать в системе процессов AB процесс A первым по последовательности совершения. Теперь, очевидно, если мы примем, что в системе процессов AB накопление промежуточного продукта ведет к уменьшению скорости процесса A и к увеличению скорости процесса B и наоборот, то система процессов AB будет вести себя, как система антибатного типа. Так, например, в случае, отвечающем схеме рис. 1, когда скорость процесса A получает положительное первичное приращение, условие $v_A > v_B$ должно повести к накоплению промежуточного продукта и, следовательно, к выравниванию скоростей за счет уменьшения скорости v_A и увеличения скорости v_B , что и имело место. При таком механизме роль регулирующего параметра будет обычно играть концентрация промежуточного продукта; однако возможно, что роль регулирующего параметра будет играть и какая-либо другая величина, функционально связанная с количеством промежуточного продукта. При электрохимических процессах роль регулирующего параметра обычно принадлежит электрическому потенциалу.*

Таким образом, выравнивание скоростей в системах антибатного типа имеет вполне естественное объяснение. Чтобы придать нашим выводам большую наглядность, рассмотрим пример перехода от одного стационарного режима к другому в случае реального процесса испарения.

Процесс испарения мы можем рассматривать как систему двух последовательно протекающих процессов:

- 1) процесса перехода испаряющегося вещества из одной фазы в другую;
- 2) процесса диффузии этого вещества в окружающее пространство, которое мы полагаем заполненным воздухом, содержащим определенную концентрацию паров испаряющегося вещества.

В данном случае для нас достаточно написать индивидуальные уравнения скоростей наших двух процессов в самом общем виде, положив:

$$v_A = k_A - k'_A c', \quad (3a)$$

$$v_B = k_B c' - k_B c. \quad (3b)$$

* Отметим, что, как на схеме рис. 1, так и в дальнейшем, мы рассматриваем изменение скоростей процессов в периоде их выравнивания только в зависимости от изменений одного регулирующего параметра z . Между тем возможно существование нескольких промежуточных продуктов. Нетрудно, однако, убедиться, что в периоде выравнивания скоростей количества этих продуктов будут меняться всегда сопряженно так, что в качестве независимой переменной всегда может быть принят один параметр, например концентрация одного из этих продуктов.

Здесь v_A —скорость процесса перехода вещества из одной фазы в другую; v_B —скорость его диффузии в окружающее пространство; k_A —скорость прямого процесса вылета молекул испаряющегося вещества в газообразную фазу; $k'_A c'$ —скорость обратного процесса конденсации; c' —концентрация испаряющегося вещества на границе диффузного слоя, прилегающей к поверхности испарения; c —концентрация испаряющегося вещества в воздухе; k_B —коэффициент, зависящий от коэффициента диффузии испаряющегося вещества в воздухе, скорости движения воздуха, температуры и конструкции прибора, в котором происходит испарение.

В данной системе уравнений концентрация c' испаряющегося вещества на границе диффузного слоя и поверхности испарения играет роль регулирующего параметра.

Рассмотрим теперь переход нашей системы процессов от одного стационарного режима к другому. Для большей наглядности мы рассмотрим этот переход с помощью графической схемы, изображенной на рис. 2. На этом рисунке по оси ординат отложена скорость процесса, а по оси абсцисс—значение регулирующего параметра c' . Прямые v_A и v_B выражают зависимость соответствующих скоростей от c' при постоянстве прочих параметров.

Значение $c' = c^0$ отвечает упругости насыщенного пара. При этом значении c' процесс перехода вещества из одной фазы в другую находится в условиях равновесия и скорость v_A равна нулю. Значение $c' = c$ отвечает концентрации пара испаряющегося вещества в объеме; при этом значении c' скорость процесса диффузии v_B равна нулю.

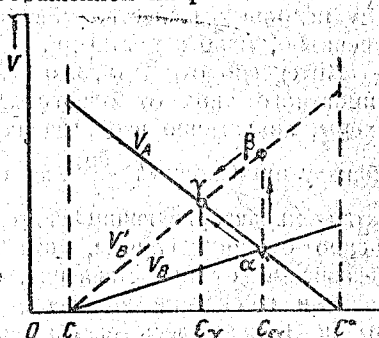


Рис. 2.

Пусть исходный стационарный режим, при котором протекает процесс испарения, отвечает точке α пересечения сплошных прямых v_A и v_B . Допустим теперь, что один из индивидуальных параметров в уравнении скорости v_A или v_B меняет свое значение. Пусть, например, увеличена скорость движения воздушного потока над поверхностью испарения. Увеличение скорости воздушного потока должно повести к увеличению скорости процесса диффузии. Графически это увеличение скорости процесса диффузии выразится в следующем.

Увеличение скорости воздушного потока вызовет увеличение коэффициента k_B в уравнении (3б), благодаря чему прямая v_B переместится в положение пунктирной прямой v'_B , а фигуративная точка скорости процесса диффузии переместится из точки α в точку β . Полученное скоростью процесса диффузии первичное приращение $(\Delta v_B)_\alpha^0$ определяет нарушение стационарного режима α . Процесс диффузии протекает теперь с большей скоростью, чем процесс перехода испаряющегося вещества из одной фазы в другую. Это должно повести к уменьшению концентрации c' . Уменьшение же концентрации c' должно вызвать увеличение скорости перехода вещества из одной фазы в другую и уменьшение скорости процесса диффузии, благодаря чему эти скорости начнут вновь выравниваться. Когда концентрация c' уменьшится настолько, что скорость процесса диффузии и скорость процесса перехода испаряющегося вещества из одной фазы в другую окажутся вновь равными, наша система придет к новому стационарному режиму. Графически этот переход выразится в изменении значения c' от c'_α до c'_γ и в соответствующем перемещении фигуративной точки скорости v_A из точки α в точку γ , а фигу-

ративной точки скорости v_B из точки β в ту же точку γ , как показано стрелками. Точка γ отвечает новому стационарному режиму.

Обращаясь теперь ко второму допущенному нами, из формальных соображений, случаю системы процессов AB симбатного типа, мы можем указать, что осуществление этого варианта в реальных системах может быть допущено только в порядке исключения. Действительно, чтобы объяснить, с точки зрения влияния накопления промежуточных продуктов, явление выравнивания скоростей в системе симбатного типа, мы должны были бы принять, что накопление промежуточного продукта ведет или к увеличению скоростей обоих процессов или же к уменьшению скоростей обоих процессов, как A , так и B . Причем, в первом случае мы должны были бы принять, что скорость процесса B меняется быстрее скорости процесса A , а во втором — наоборот, что скорость процесса A меняется быстрее скорости процесса B . Иначе говоря в первом случае мы должны были бы принять, что скорость процесса A возрастает при накоплении его продуктов в системе, а во втором, что скорость процесса B убывает при накоплении в системе отвечающих ему исходных веществ. Для реальных процессов обе возможности являются, очевидно, мало вероятными.

Интересно отметить, что если рассмотреть переход системы процессов AB симбатного типа от одного стационарного режима к другому с помощью схемы, аналогично изображенной на рис. 1, но, конечно, с учетом одинакового

знака у производных $\frac{\partial v}{\partial z}$ для обеих скоростей, мы также придем к результатам, характеризующим систему симбатного типа, как отвечающую совершенно особому случаю, хотя эти схемы могут рассматриваться совершенно независимо от представлений, связывающих выравнивание скоростей с изменениями в системе количества промежуточного продукта. Ради сокращения мы не будем здесь рассматривать этих схем для случая систем симбатного типа, а укажем только наиболее характерные положения, вытекающие из рассмотрения подобных схем, которые сводятся к следующему. Если в системе симбатного типа первичное приращение (положительное или отрицательное) получает скорость с меньшим (абсолютным) значением производной $\left| \frac{\partial v}{\partial z} \right|$, то результирующее приращение скоростей обоих процессов будет того же знака, что и первичное приращение; по абсолютной же величине результирующее приращение будет здесь больше первичного. В том случае, если первичное приращение получает скорость процесса с большим абсолютным значением производной $\left| \frac{\partial v}{\partial z} \right|$, результирующее приращение скоростей обоих процессов будет по абсолютной величине меньше первичного, но зато противоположно ему по знаку.

Таким образом, в системе процессов AB симбатного типа процесс, скорости которого отвечает большее абсолютное значение производной $\left| \frac{\partial v}{\partial z} \right|$, имеет, с точки зрения коэффициента η , как бы отрицательный кинетический вес. Присутствие этого процесса в системе увеличивает влияние изменения параметров второго процесса на скорость. Попытка увеличить его собственную скорость ведет в конечном итоге к уменьшению скорости системы и наоборот.

На основании изложенных положений мы должны, очевидно, рассматривать случай систем симбатного типа, как совершенно особый. Не утверждая, что этот случай является для реальных систем невозможным, мы во всяком случае можем считать его достаточно редким и исключительным. Поэтому мы условимся, что в дальнейшем мы будем относить все наши выводы только к системам антибатного типа.

4. О выражении для коэффициента влияния параметров η

На основании рассмотренной выше картины перехода системы процессов АВ антибатного типа от одного стационарного режима к другому, или непосредственно из рассмотрения схемы этого перехода, изображенной на рис. 1, мы можем написать следующие соотношения:

$$(\Delta V)_\alpha^\gamma = (\Delta v_B)_\alpha^\gamma = (\Delta v_A)_\alpha^\beta + (\Delta v_A)_\alpha^\gamma \quad (4a)$$

или для абсолютных величин этих приращений скоростей

$$|\Delta V|_\alpha^\gamma = |\Delta v_B|_\alpha^\gamma = |\Delta v_A|_\alpha^\beta + |\Delta v_A|_\alpha^\gamma. \quad (4b)$$

Здесь $|\Delta V|_\alpha^\gamma$ — абсолютное значение результирующего изменения скорости обоих процессов при переходе системы от режима α к режиму γ ; $|\Delta v_A|_\alpha^\beta$ — абсолютное значение первичного приращения скорости процесса А; $|\Delta v_A|_\alpha^\gamma$ и $|\Delta v_B|_\alpha^\gamma$ — абсолютные значения приращений скоростей соответствующих процессов в периоде их выравнивания.

Пользуясь этими равенствами, мы легко можем написать выражение для η . Согласно определению:

$$\eta_A = \frac{|\Delta V|_\alpha^\gamma}{|\Delta v_A|_\alpha^\beta},$$

но согласно (4b)

$$|\Delta V|_\alpha^\gamma = |\Delta v_B|_\alpha^\gamma \quad \text{и} \quad |\Delta v_A|_\alpha^\beta = |\Delta v_B|_\alpha^\gamma + |\Delta v_A|_\alpha^\gamma,$$

откуда:

$$\eta_A = \frac{|\Delta v_B|_\alpha^\gamma}{|\Delta v_B|_\alpha^\gamma + |\Delta v_A|_\alpha^\gamma} = \frac{1}{1 + \frac{|\Delta v_A|_\alpha^\gamma}{|\Delta v_B|_\alpha^\gamma}}. \quad (5a)$$

Совершенно аналогично допустив, что первичное приращение было получено скоростью процесса В, мы получили бы:

$$\eta_B = \frac{|\Delta v_A|_\alpha^\gamma}{|\Delta v_A|_\alpha^\gamma + |\Delta v_B|_\alpha^\gamma} = \frac{1}{1 + \frac{|\Delta v_B|_\alpha^\gamma}{|\Delta v_A|_\alpha^\gamma}}. \quad (5b)$$

Выражения для η 5a и 5b будут нами еще преобразованы; однако и в такой форме эти выражения позволяют нам сделать весьма существенный вывод, уточняющий основное представление об истинной причине, определяющей величину коэффициента влияния параметров данного процесса. Действительно, уравнения 5a и 5b непосредственно показывают, что величина коэффициента η определяется не отношением скоростей процессов А и В, а отношением тех приращений, которые получают эти скорости в периоде выравнивания, причем коэффициент влияния параметров данного процесса будет тем больше, чем меньше приращение получает скорость этого процесса в периоде выравнивания сравнительно с соответствующим приращением, получаемым скоростью второго процесса. Учитывая, что получаемые в периоде выравнивания скоростями процессов А и В приращения соответствуют одному и тому же изменению регулирующего параметра z , мы можем также сказать, что коэффициент влияния параметров данного процесса будет тем больше, чем слабее выражена зависимость его скорости от изменения регулирующего параметра z .

Для того чтобы дать более детальное и конкретное оформление этому общему выводу, мы считаем удобным ввести две величины, которые мы назовем „инертностью“ и „долей инертности“ процесса.

5. Об инертности и доле инертности процесса

В общей формулировке мы будем считать инертность процесса тем большей, чем большее изменение регулирующего параметра z необходимо для придания скорости этого процесса заданного приращения. Более строго мы определим эту величину следующим образом. Обозначим абсолютное значение частной производной скорости данного процесса по регулирующему параметру буквою v' , так что:

$$v' = \left| \frac{\partial v}{\partial z} \right|. \quad (6)$$

Величину i , определяемую уравнением:

$$i = \frac{1}{v'}, \quad (7)$$

мы назовем дифференциальной инертностью.

Для случая конечных изменений z и v мы введем обозначение:

$$\bar{v}' = \left| \frac{\Delta v}{\Delta z} \right|. \quad (8)$$

В выражении (8) Δz —абсолютная величина изменения регулирующего параметра z , а Δv —соответствующая абсолютная величина приращения скорости процесса при заданном значении прочих параметров в уравнении его скорости.

Величину $\bar{v}'$ с чертой мы можем рассматривать как среднее значение абсолютной величины частной производной v' на отрезке кривой v_A или v_B , соответствующем заданному изменению регулирующего параметра z .

Величину $\bar{i}$ с чертой, определяемую уравнением:

$$\bar{i} = \frac{1}{\bar{v}'}, \quad (9)$$

мы назовем средней инертностью.

Отношение средней инертности данного процесса к сумме средних инертностей обоих процессов мы обозначим буквою $\bar{J}$ с чертой и назовем средней долей инертности процесса. Таким образом имеем:

$$\bar{J}_A = \frac{\bar{i}_A}{\bar{i}_A + \bar{i}_B}, \quad (10a)$$

$$\bar{J}_B = \frac{\bar{i}_B}{\bar{i}_A + \bar{i}_B}. \quad (10b)$$

Здесь $\bar{J}_A$ —средняя доля инертности процесса A ; $\bar{J}_B$ —средняя доля инертности процесса B .

Аналогичные соотношения для дифференциальных инертностей мы обозначим буквою J без черты и назовем дифференциальной долей инертности процесса.

$$J_A = \frac{i_A}{i_A + i_B}, \quad (11a)$$

$$J_B = \frac{i_B}{i_A + i_B}. \quad (11b)$$

Здесь J_A —дифференциальная доля инертности процесса A , J_B —дифференциальная доля инертности процесса B .

При заданных кривых v_A и v_B значения $\bar{J}$ и J будут еще зависеть от выбора той комбинации отрезков этих кривых, в случае величины $\bar{J}$, или точек на этих кривых, в случае величины J , которым соответствуют стоящие в уравнениях (10) и (11) инертности $\bar{i}$ и i .

Это положение является для нас существенным, потому что как будет более подробно показано в следующей работе, все три отмеченные нами характеристики кинетического веса процесса могут быть определены через долю инертности процесса, но для каждой из этих характеристик мы должны будем пользоваться определенным вариантом выражения доли инертности, отвечающим определенной комбинации указанных отрезков кривых v_A и v_B или точек на них. В данной работе мы рассмотрим те варианты доли инертности, которые являются мерой для коэффициента влияния параметров процесса.

6. О выражении коэффициента влияния параметров процесса через долю его инертности

В дальнейшем нам придется различать два выражения для коэффициента влияния параметров: η с чертой и η без черты. Первый коэффициент η мы назовем средним коэффициентом влияния параметров процесса, второй коэффициент η мы назовем дифференциальным коэффициентом влияния параметров процесса. Средний коэффициент влияния параметров η мы относим к случаю, когда переход системы процессов AB от одного стационарного режима к другому связан с конечным изменением динамического состояния системы, следовательно, когда этому переходу отвечает конечное изменение параметров в уравнениях скоростей v_A и v_B . Дифференциальный коэффициент мы относим к предельному случаю бесконечно малого изменения динамического состояния системы.

В первую очередь рассмотрим соотношения между средним коэффициентом влияния параметров η и средними инертностями $\bar{i}_A$ и $\bar{i}_B$. С этой целью оговорим определенный вариант средней доли инертности, который мы назовем средней долей инертности процесса в периоде выравнивания скоростей и обозначим символом $\bar{J}_z$. Под величиною $\bar{J}_z$ мы будем понимать среднюю долю инертности, определяемую уравнениями (10) при условии, что стоящие в этих уравнениях инертности $\bar{i}_A$ и $\bar{i}_B$ отвечают отрезкам кривых v_A и v_B , соответствующим одному и тому же изменению параметра z в периоде выравнивания скоростей. Иначе говоря, инертность $\bar{i}_A$ в уравнениях (10а) и (10б) должна отвечать на схеме рис. 1 отрезку пунктирной кривой v'_A ($\beta - \gamma$), а инертность $\bar{i}_B$ — отрезку сплошной кривой v_B ($\alpha - \gamma$). При этих условиях входящие в выражение для $(\bar{J})_z$ инертности $\bar{i}_A$ и $\bar{i}_B$ отвечают тем же отрезкам кривых v_A и v_B , что и соответствующие приращения скоростей $|\Delta v_A|_z$ и $|\Delta v_B|_z$, поэтому, на основании уравнения (8) и (9) имеем:

$$|\Delta v_A|_z = \bar{i}_A \Delta z \quad (12a)$$

$$|\Delta v_B|_z = \bar{i}_B \Delta z \quad (12b)$$

подставляя эти выражения для $|\Delta v_B|_z$ и $|\Delta v_A|_z$ в уравнения (5а) и (5б) и сокращая на Δz , получим:

$$\bar{\eta}_A = \frac{\bar{i}_A}{\bar{i}_A + \bar{i}_B} = \frac{1}{1 + \bar{i}_B / \bar{i}_A} = |\bar{J}_A|_z, \quad (13a)$$

$$\eta_B = \frac{\bar{i}_B}{\bar{i}_A + \bar{i}_B} = \frac{1}{1 + \bar{i}_A / \bar{i}_B} = |\bar{J}_B|_z. \quad (13b)$$

Уравнения (13а) и (13б) показывают, что средний коэффициент влияния индивидуального параметра, изменение которого вызвало данный переход системы

процессов A, B от одного стационарного режима к другому, равен средней доле инертности $|\bar{J}|_z$ соответствующего процесса. Этому выводу мы можем придать более общее содержание, если учтем, что величина $|\bar{J}|_z$ является заданной, если заданы данный стационарный режим и дополнительное значение регулирующего параметра z (которое мы будем в общем случае обозначать z') или скорости v . Действительно, пусть на схеме рис. 1 задан стационарный режим γ , следовательно, заданы сплошная кривая v_B и пунктирная кривая v_A и, кроме того, задано значение $z' = z_\alpha$ или скорость v , отвечающая точке α . При этих условиях, очевидно, задан весь характеристический треугольник α, β, γ , а следовательно, и величины $|\bar{J}_A|_z$ и $|\bar{J}_B|_z$. Согласно уравнениям (13а) и (13б) заданная таким путем величина $|\bar{J}_A|_z$ равна среднему коэффициенту влияния того индивидуального параметра в уравнении скорости процесса A , изменение которого вызвало переход системы процессов A, B от стационарного режима в точке α к стационарному режиму в точке γ . Но этот переход мы можем представить себе как результат изменения любого из индивидуальных параметров в уравнении скорости процесса A . Для этого необходимо только учесть, что точку α мы можем рассматривать как точку, отвечающую не одному, а системе стационарных режимов, каждый из которых отличается от режима γ значением какого-нибудь одного из индивидуальных параметров в уравнении скорости процесса A . Все эти режимы будут, конечно, отличаться от режима γ еще и значением параметра z (z_α вместо z_γ). Через точку α мы в этом случае можем представить себе проходящей не одну, а несколько кривых v_A , отличающихся друг от друга значением определенной пары индивидуальных параметров (некоторые из этих кривых могут и совпадать). Теперь очевидно, что изменение любого из индивидуальных параметров в уравнении скорости процесса A от его значения в точке α до значения соответствующего заданному режиму γ , будет вызывать рассмотренный нами ранее переход системы процессов A, B от соответствующего стационарного режима в точке α к одному и тому же стационарному режиму γ . Характеристический треугольник α, β, γ будет при этом для всех этих переходов один и тот же, а следовательно, и средние коэффициенты $\bar{\eta}$ для всех индивидуальных параметров будут в данном случае одинаковы и равны одной и той же величине $|\bar{J}_A|_z$. Формулируя этот вывод, мы можем сказать, что если мы наблюдаем ряд переходов нашей системы процессов A, B к одному и тому же заданному стационарному режиму γ от стационарных режимов, отвечающих одному и тому же заданному значению z или, что то же, одному и тому же значению скорости v , причем каждый из этих переходов вызывается изменением одного из индивидуальных параметров в уравнении скорости данного процесса, то соответствующий средний коэффициент влияния всех этих параметров будет один и тот же и будет, согласно уравнениям (13), равен отвечающей этому случаю доле инертности $|\bar{J}|_z$.

Очевидно, что это положение является справедливым как для средних коэффициентов $\bar{\eta}_A$, так и для коэффициентов $\bar{\eta}_B$. Можно только отметить, что если бы мы рассматривали переходы системы процессов A, B к тому же стационарному режиму γ от стационарных режимов, отвечающих тому же значению $z' = z_\alpha$, но происходящих вследствие изменения различных индивидуальных параметров в уравнении скорости процесса B , а не A , то на схеме рис. 1 мы должны были бы рассматривать точку β как точку, отвечающую системе стационарных режимов, каждый из которых отличается от режима γ значением какого-нибудь одного из индивидуальных параметров в уравнении скорости процесса B и заданным значением z . Точка α играла бы в этом случае роль точки, отвечающей первой стадии нарушенного режима. В остальном вся картина остается прежней. Можно еще указать, что если величины $|\bar{J}_A|_z$ и $|\bar{J}_B|_z$ отвечают одному и тому же заданному стационарному режиму

и одному и тому же значению z' , то инертности $\bar{i}_A$ и $\bar{i}_B$ в уравнении (13а) будут те же, что и в уравнении (13б), поэтому величина $|\bar{J}_A|_z$ и $|\bar{J}_B|_z$, а следовательно, и равные им коэффициенты $\bar{\eta}_A$ и $\bar{\eta}_B$ будут в этом случае связаны равенствами

$$|\bar{J}_A|_z + |\bar{J}_B|_z = 1 \quad \text{и} \quad \bar{\eta}_A + \bar{\eta}_B = 1. \quad (14)$$

Связанные равенством (14) величины $|\bar{J}_A|_z$ и $|\bar{J}_B|_z$, а также $\bar{\eta}_A$ и $\bar{\eta}_B$ мы будем называть сопряженными.

Рассмотренные нами величины $|\bar{J}|_z$ и $\bar{\eta}$ и равенство $\bar{\eta} = |\bar{J}|_z$ имеют для нас принципиальное значение, к которому мы еще вернемся в дальнейшем. В настоящий же момент мы должны подчеркнуть, что обе эти величины не являются функциями стационарного режима, так как при заданном стационарном режиме зависят еще от дополнительно задаваемого значения z' . Поэтому эти величины не могут быть непосредственно использованы для характеристики кинетического веса процесса при заданном стационарном режиме. В следующей работе нами будет, однако, показано, что если оговорить определенными условиями выбор дополнительно задаваемого значения z' , то величина $|\bar{J}|_z$ может служить мерою кинетического веса процесса при данном стационарном режиме, характеризуемого с точки зрения того влияния, которое оказывает данный процесс на скорость второго процесса. Для интересующей же нас в этой работе характеристики кинетического веса процесса при данном стационарном режиме, с точки зрения коэффициента влияния его параметров, мы должны перейти от средних величин $|\bar{J}|_z$ и $\bar{\eta}$ к дифференциальным. Иначе говоря, мы должны представить себе переход нашей системы процессов AB к заданному стационарному режиму γ от бесконечно близкого ему стационарного режима, следовательно, когда $z' \rightarrow z_\gamma$. Для того чтобы дифференциальная доля инертности J отвечала данному случаю, мы должны положить в уравнениях (11) дифференциальные инертности i_A и i_B отвечающими точке пересечения заданных кривых v_A и v_B . Этот случай дифференциальной доли инертности мы можем рассматривать как предельное значение инертности $|\bar{J}|_z$ при $z' \rightarrow z_\gamma$. Выражения (13а) и (13б) переписутся для этого случая в виде:

$$\eta_A = \frac{i_A}{i_A + i_B} = \frac{1}{1 + i_B/i_A} = J_A, \quad (15a)$$

$$\eta_B = \frac{i_B}{i_A + i_B} = \frac{1}{1 + i_A/i_B} = J_B. \quad (15б)$$

В этих уравнениях η_A и η_B — дифференциальные коэффициенты влияния параметров процессов A и B ; i_A и i_B — оговоренные выше дифференциальные инертности, отвечающие точке пересечения заданных кривых v_A и v_B ; J_A и J_B — соответствующие дифференциальные доли инертности. В дальнейшем мы всегда будем считать инертности i_A и i_B в выражениях (11) отвечающими точке пересечения кривых v_A и v_B , так что мы всегда будем иметь равенство $J = \eta$. Дифференциальный коэффициент влияния индивидуальных параметров η , очевидно, является функцией заданного стационарного режима и одинаков для всех индивидуальных параметров данного процесса. Поэтому мы примем этот коэффициент за меру кинетического веса данного процесса, оцениваемого с точки зрения того влияния, которое сохраняется при данном стационарном режиме за индивидуальными параметрами этого процесса на ско-

рость всей системы процессов. Величины η_A и η_B , J_A и J_B всегда будут сопряженными, т. е. мы всегда имеем равенства:

$$\eta_A + \eta_B = 1 \quad \text{и} \quad J_A + J_B = 1. \quad (16)$$

Дифференциальный коэффициент η и дифференциальная доля инертности J являются, таким образом, более простыми и удобными величинами, чем $\bar{\eta}$ и $\bar{J}$. Можно указать, что различие между дифференциальными величинами и средними будет, вообще говоря, тем больше, чем сильнее отстает от линейной зависимость скоростей v_A и v_B от параметра z . В случае же линейных функций $v_A(z)$ и $v_B(z)$ мы будем иметь равенства:

$$\eta = \bar{\eta} \quad \text{и} \quad J = \bar{J}.$$

Сопоставляя изложенную в данном разделе характеристику коэффициентов η и $\bar{\eta}$ с общими представлениями, вытекающими из рассмотренной выше картины перехода системы процессов AB от одного стационарного режима к другому, мы можем высказать следующие основные положения.

В первую очередь подчеркнем, что коэффициент влияния параметров данного процесса определяется не отношением скоростей процессов A и B , а отношением их инертностей, причем коэффициент влияния параметров данного процесса будет, вообще говоря, тем больше, чем больше его инертность сравнительно с инертностью второго процесса. На основании уравнений (15) и (16) мы можем написать следующие характеристические соотношения между инертностями процессов A и B и коэффициентами влияния их параметров.

В случае:

$$i_A \gg i_B; \quad \eta_A \rightarrow 1; \quad \eta_B \rightarrow 0,$$

$$i_A \ll i_B; \quad \eta_A \rightarrow 0; \quad \eta_B \rightarrow 1,$$

$$i_A = i_B; \quad \eta_A = \eta_B = 0.5.$$

Эти соотношения остаются справедливыми и для средних инертностей и коэффициентов влияния, если последние оговорены как сопряженные. Количественно, коэффициент влияния параметров данного процесса равен доле его инертности, $\bar{\eta} = |J|_z$; $\eta = J$. Дифференциальный коэффициент влияния параметров η является функцией стационарного режима и принимается нами за соответствующую меру кинетического веса процесса.

С точки зрения рассмотренной нами картины перехода системы двух последовательно протекающих процессов A и B от одного стационарного режима к другому, причину указанных соотношений между инертностями этих процессов и коэффициентами влияния их параметров является тот факт, что выравнивание скоростей обоих процессов происходит в преобладающей степени за счет изменения скорости того процесса, скорость которого сильнее меняется с изменением регулирующего параметра; следовательно, согласно принятой нами терминологии, — за счет изменения скорости процесса, который обладает меньшей инертностью. Скорость такого процесса находится в подчиненном положении. В периоде выравнивания скоростей скорость процесса с малой инертностью следует за изменением скорости процесса с большей инертностью. В предельном случае, когда инертность процесса A бесконечно мала по сравнению с инертностью процесса B , первичное приращение, получаемое скоростью процесса A , нацело теряется в периоде выравнивания скоростей и не передается скорости системы. Обратно — первичное приращение, полученное скоростью процесса B , в этом случае нацело сохраняется и

передается скорости системы. Наглядной иллюстрацией изложенного служат схемы, изображенные на рис. 3. Схемы рис. 3 изображают переход системы процессов A и B от режима α к режиму γ для различных значений η . Для удобства изображения зависимость скоростей обоих процессов от z принята линейной, так что в этой системе $\bar{\eta} = \eta$ и $\bar{i} = i$. Схемы a и b рис. 3 отвечают условию $\eta_B \rightarrow 1$; $\eta_A \rightarrow 0$, следовательно, случаю, когда инертность процесса B много больше инертности процесса A ($i_B \gg i_A$). * На рис. 3, a первичное приращение получает скорость процесса B . Как видно из рисунка, в этом случае выравнивание скоростей происходит нацело за счет изменения скорости v_A . Скорость же процесса B , благодаря большому значению i_B , в периоде выравнивания скоростей практически не меняется. В этом случае результирующее приращение скорости обоих процессов оказывается равным первичному приращению, полученному скоростью процесса B , чему и отвечает значение $\eta_B = 1$.

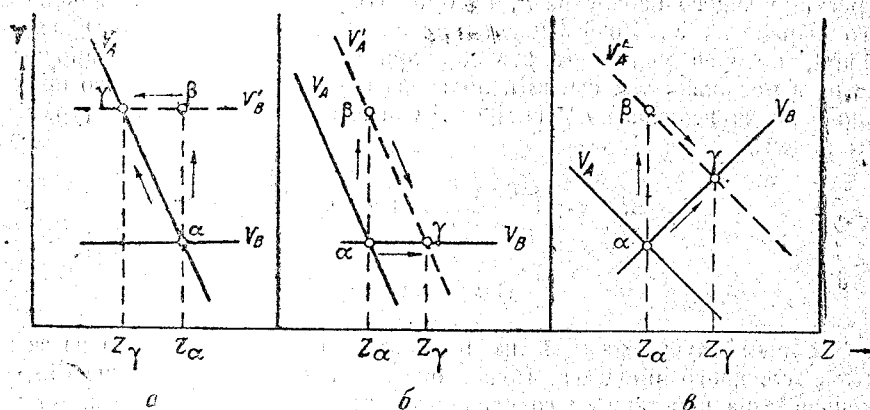


Рис. 3.

На рис. 3, b первичное приращение получено скоростью процесса A . Как видно из рисунка, в силу условия $i_B \gg i_A$, это первичное приращение скорости процесса A нацело теряется в периоде выравнивания скоростей. В итоге результирующее приращение скорости системы равно нулю, чему и соответствует значение $\eta_A = 0$. Схема рис. 3, v отвечает случаю: $\eta_A = \eta_B = 0.5$, и, следовательно, $i_A = i_B$. На рис. 3, v первичное приращение получает скорость процесса A . Из рисунка непосредственно ясно, что результирующее приращение, полученное скоростью обоих процессов, в этом случае равно половине первичного приращения, полученного скоростью процесса A . Ясно, что такое же соотношение имело бы место и при первичном приращении, полученном скоростью процесса B .

В заключение отметим еще, что значение коэффициента влияния параметров процесса является не только необходимым для характеристики кинетического веса этого процесса, но, кроме того, повышает ценность индивидуального уравнения его скорости. Действительно, оставаясь правильным, уравнение скорости отдельного процесса является неполноценным в том случае, когда в системе процессов присутствует еще хотя бы один процесс, обладающий

* Условие $i_B \gg i_A$ может отвечать двум случаям: 1) $i_B \rightarrow \infty$; i_A конечная величина и 2) $i_A \rightarrow 0$; i_B конечная величина. Схемы рис. 3, a и 3, b могут отвечать обоим вариантам, если считать, что во втором варианте масштаб по оси z принят очень большим.

инертностью, соизмеримой с инертностью данного процесса. В этом случае мы всегда имеем неравенство:*

$$dV < \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right) dx, \quad (17)$$

где dV — фактическое приращение, полученное скоростью всей системы процессов под влиянием изменения индивидуального параметра x в уравнении скорости данного процесса; $\left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)$ — частная производная скорости этого процесса по x , рассчитанная из уравнения его скорости.

Величина $\left(\frac{\partial v}{\partial x} \right) dx$ равна, следовательно, величине, названной нами ранее первичным приращением скорости процесса. Согласно положениям, рассмотренным в данной работе, неравенство (17) определяется автоматическим изменением регулирующего параметра z , которое сопутствует изменению индивидуального параметра x . Коэффициент влияния параметров процесса является величиной, которая учитывает это дополнительное влияние регулирующего параметра и позволяет тем самым использовать уравнение отдельного процесса для определения величины dV системы. Согласно определению η [уравнение (2)] мы имеем:

$$dV = \eta \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right) dx, \quad \text{где } \eta \leq 1.$$

Выводы

1. В общем случае каждый из процессов, образующих одно из звеньев в системе сложного процесса, может оказывать известное влияние (большее или меньшее) на кинетику всего сложного процесса. Желательно иметь величины, могущие служить для количественной характеристики степени этого влияния.

2. Вводится понятие кинетического веса процесса. В общем смысле, кинетический вес процесса принимается тем большим, чем больше степень влияния данного процесса на кинетику всей системы.

3. В данной работе рассматривается количественная характеристика кинетического веса процесса с точки зрения коэффициента влияния параметров этого процесса.

4. Коэффициент влияния параметров процесса определяется уравнением:

$$\eta = \frac{\Delta V}{\Delta v_x}$$

где Δv_x — приращение скорости, рассчитанное из индивидуального уравнения скорости данного процесса и соответствующее заданному изменению только одного индивидуального параметра x в этом уравнении, а ΔV — фактическое приращение скорости всей системы последовательно совершающихся процессов, вызванное указанным изменением параметра x .

5. Коэффициент η учитывает ослабление влияния индивидуальных параметров в уравнении скорости данного процесса на скорость всей системы процессов, происходящее вследствие присутствия в системе других процессов с соизмеримым кинетическим весом.

6. Показано, что в случае, когда в системе последовательно протекающих процессов имеется не более двух процессов (A и B), обладающих соизмеримым

* Для абсолютных значений соответствующих величин.

кинетическим весом, коэффициент влияния параметров данного процесса, например A , может быть выражен уравнением:

$$\eta_A = \frac{i_A}{i_A + i_B}.$$

7. Рассматривается дифференциальный и средний коэффициент влияния параметров процесса. В случае дифференциального коэффициента влияния параметров, входящие в выражение для η величины i равны обратному значению абсолютных величин соответствующих частных производных скоростей процессов A и B по входящему в уравнения скоростей обоих процессов общему регулируемому параметру. Дифференциальный коэффициент η принимается за соответствующую меру кинетического веса процесса при заданном стационарном режиме. В случае, когда изменение параметра x определяет конечное изменение динамического состояния системы, следует рассматривать средний коэффициент $\bar{\eta}$. В выражении $\bar{\eta}$ должны стоять соответствующие средние значения величин i .

8. Для величины i предлагается термин инертности процесса.

9. Коэффициенты η_A и η_B связаны равенством $\eta_A + \eta_B = 1$.

10. Полученное для η выражение показывает, что коэффициент влияния параметров процесса определяется не отношением скоростей процессов A и B , а отношением их инертностей и непосредственно равен доле инертности данного процесса.

Поступило в Редакцию
26 февраля 1945 г.

ON THE KINETICAL WEIGHT OF A PROCESS WHICH IS ONE OF THE LINKS IN THE SYSTEM OF A COMPLEX PROCESS. I

Ya. V. Durdin

Summary

1. In a general case each process which is one of the links in the system of a complex process can influence to a certain degree the kinetics of the total complex process. It is desirable to have the values that could be used to characterize this influence quantitatively.

2. A new notion, that of the kinetical weight of the process, is being introduced. In a general sense the kinetical weight of the process is the higher, the greater is the degree of the influence of a given process upon the kinetics of the total system.

3. In the present paper the quantitative characteristic of the kinetical weight of the process is being considered from the standpoint of the process parameters influence coefficient.

4. The process parameters influence coefficient is given by the equation:

$$\eta = \frac{\Delta V}{\Delta v_x}.$$

Where Δv_x is the increase in velocity, calculated from the individual equation of this process, corresponding to an arbitrary variation of a single individual parameters in this equation and ΔV is the actual increase in velocity of the total system of consecutive processes brought about by the given variation in the parameter x .

5. The coefficient η takes into consideration a weakening of the influence of individual parameters in the equation of the velocity of the total system

of processes, taking place due to the presence in system of other processes with the commensurable kinetical weight.

6. It has been shown that in the case when in a system of consecutive processes that are no more than two processes (A and B) with a commensurable kinetical weight, the process parameters influence coefficient, for instance that of A , may be expressed by the equation

$$\eta_A = \frac{i_A}{i_A + i_B}.$$

7. The differential and the mean process parameters influence coefficients have been considered. In the case of the differential parameters influence coefficient the values i in the expression for η are equal to the reverse values of the corresponding partial derivative of the velocities of the processes A and B from the general regulating parameter which is common to the equations for the velocities of both processes. The differential coefficient η is accepted as the representative measure of the kinetical weight of the process at a given stationary regime. In the case when the change of parameter x determines the final change of the dynamic state of the system the mean coefficient η should be considered. In the expression for η there should be the corresponding mean values i .

8. The denomination „inertness of the process“ is proposed for the values i .

9. The coefficients η_A and η_B are interconnected by the equation $\eta_A + \eta_B = 1$.

10. The expression obtained for η shows that the process parameters influence coefficient is determined not by the ratio between the velocities of the processes A and B but by the ratio between their inertness and directly equals the fractional inertness of the given process.