

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

Я. В. Дурдин

Лаборатория неорганической химии Ленинградского Государственного Ордена Ленина университета

В предыдущем сообщении того же наименования * нами были оговорены три различные характеристики кинетического веса процесса, а именно:

1) характеристика кинетического веса процесса с точки зрения того влияния, которое сохраняется за индивидуальными параметрами этого процесса на скорость всей системы процессов;

2) характеристика кинетического веса процесса с точки зрения той доли от общего смещения равновесия системы, которая падает на данный процесс при стационарном режиме;

3) характеристика кинетического веса процесса с точки зрения влияния, оказываемого данным процессом на скорость протекания остальных процессов при стационарном режиме.

Первая из этих характеристик была нами рассмотрена в предыдущей работе, причем было показано, что за соответствующую меру кинетического веса процесса может быть принят дифференциальный коэффициент влияния параметров этого процесса.

В данной работе мы рассмотрим величины, могущие служить для количественной характеристики кинетического веса процесса в остальных случаях. Оговорим, что в данной работе мы так же, как и в предыдущей, ограничиваем себя рассмотрением такой системы последовательно протекающих при стационарном режиме процессов, в которой имеется не более двух процессов, обладающих соизмеримым кинетическим весом. Прочие процессы мы принимаем или вовсе отсутствующими или же обладающими нулевым кинетическим весом.

О коэффициенте смещения равновесия процесса

Переходя к вопросу о характеристике кинетического веса процесса с точки зрения той доли от общего смещения равновесия системы, которая падает на данный процесс при стационарном режиме, мы должны подчеркнуть, что нас интересует в данном случае, только сравнительная характеристика величины смещения равновесия рассматриваемых нами двух процессов. Поэтому нам необходимо условиться об общей мере для выражения величины смещения равновесия этих процессов, которые мы, как и ранее, будем обозначать символами A и B .

Для удобства воспользуемся схемой, изображаемой на рис. 1. Эта схема вполне аналогична схемам, рассмотренным нами в предыдущей работе. Кривые v_A и v_B выражают зависимость скоростей процессов A и B от общего регулирующего параметра z , при заданном значении всех прочих параметров

* ЖОХ, 16, вып. 8 (1946).

в уравнении скорости соответствующего процесса. * Точка γ отвечает заданному стационарному режиму.

В данном случае для нас существенно то, что когда параметр z принимает значение z_A^0 или z_B^0 , то соответствующий процесс приходит к состоянию равновесия, причем значение всех параметров, кроме z , сохраняется тем же, что и при заданном стационарном режиме (γ). В соответствии с этими положениями мы считаем удобным, в рассматриваемом нами вопросе, принять за меру смещения равновесия для процессов A и B абсолютное значение разностей:

Для процесса A :

$$|\Delta z_A^0| = z_A^0 - z_\gamma \quad (1a)$$

Для процесса B :

$$|\Delta z_B^0| = z_\gamma - z_B^0 \quad (1b)$$

Вместе с тем, мы примем абсолютное значение величины

$$|\Delta z_{AB}^0| = z_A^0 - z_B^0 \quad (1c)$$

за меру смещения равновесия в системе процессов AB . Последнее положение поясняется следующим образом. В случае равенства $z_A^0 = z_B^0$ в системе AB возможно только одно стационарное состояние, со скоростью v равной нулю, так как оба процесса в этом случае находятся в равновесии. Для того чтобы в системе AB мог возникнуть процесс, протекающий с конечной скоростью, необходимо, чтобы имело место неравенство $z_A^0 \neq z_B^0$, которое является

условием несовместимости равновесия процессов A и B и может рассматриваться, как причина нарушения равновесия в системе AB . При $z_A^0 \neq z_B^0$ в системе AB возможно только неравновесное стационарное состояние, когда оба процесса совершаются с равной скоростью v_γ . Эта скорость, отвечающая стационарному режиму, будет тем больше, чем больше будет, при прочих равных условиях, величина Δz_{AB}^0 , которую мы и принимаем за меру смещения равновесия в системе AB . Пользуясь величинами: Δz_A^0 , Δz_B^0 и Δz_{AB}^0 , как величинами, характеризующими смещение равновесия каждого из процессов A и B и всей системы AB , мы легко можем дать характеристику для относительной величины смещения равновесия процесса в системе AB .

С этой целью учтем, что при стационарном режиме скорости обоих процессов равны: $v_A = v_B$. Для того, чтобы каждый из процессов A и B приобрел эту скорость, необходимо сместить его равновесие на соответствующую величину Δz_A^0 или Δz_B^0 , а равновесие системы на величину Δz_{AB}^0 , причем $\Delta z_{AB}^0 = \Delta z_A^0 + \Delta z_B^0$. Таким образом, при равной скорости процессов, на каждый из них падает определенная доля от общего смещения равновесия

* v_A и v_B , как всегда, равны разности скоростей прямой и обратной реакции (процесса).

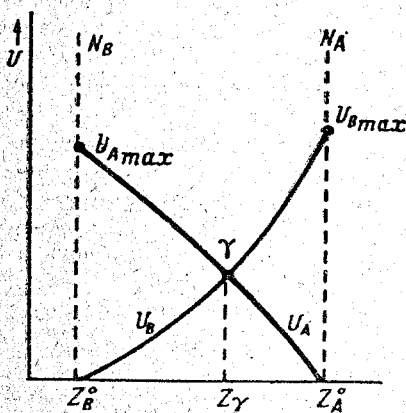


Рис. 1.

системы. Эту долю от общего смещения равновесия в системе, падающую на данный процесс при стационарном режиме, мы обозначим через J^0 тогда:

$$J_A^0 = \frac{\Delta z_A^0}{\Delta z_{AB}^0}, \quad (2a)$$

$$J_B^0 = \frac{\Delta z_B^0}{\Delta z_{AB}^0}. \quad (2b)$$

Величину J^0 мы назовем коэффициентом смещения равновесия процесса и примем за соответствующую меру кинетического веса процесса*. Покажем, что величины J_A^0 и J_B^0 равны определенному частному значению доли инертности соответствующего процесса. Согласно общему определению средней доли инертности (смотри уравнение (10) сообщения I) мы имеем:

$$\bar{J}_A = \frac{\bar{i}_A}{\bar{i}_A + \bar{i}_B}, \quad (3a)$$

$$\bar{J}_B = \frac{\bar{i}_B}{\bar{i}_A + \bar{i}_B}. \quad (3b)$$

Средние инертности $\bar{i}_A$ и $\bar{i}_B$, а следовательно и средние доли инертности $\bar{J}_A$ и $\bar{J}_B$ получают конкретное значение, если заданы те отрезки кривых $v(z)$, которым отвечают средние инертности $\bar{i}_A$ и $\bar{i}_B$. В предыдущей работе нами были рассмотрены средние инертности процессов в периоде выравнивания скоростей и соответствующая им доля инертности процесса в периоде выравнивания скоростей $|J|_v$. Теперь мы рассмотрим другой случай средней инертности, а именно среднюю инертность, отвечающую отрезку кривой $v(z)$ данного процесса, заключенному между точкою стационарного режима γ и точкою равновесия этого процесса z^0 . Оговоренная таким образом средняя инертность имеет при заданном стационарном режиме вполне определенное значение и является, следовательно, функцией стационарного режима. Условимся называть эту среднюю инертность средней инертностью процесса при стационарном режиме или сокращенно просто среднюю инертностью процесса. Выраженную через эти средние инертности среднюю долю инертности мы можем назвать средней долей инертности процесса при данном стационарном режиме. На схеме рис. 1 средняя инертность процесса A отвечает отрезку кривой v_A между точкою z_A^0 и точкою γ , а средняя инертность процесса B — отрезку кривой v_B между тою же точкою γ и точкою z_B^0 . Согласно общему определению средней инертности имеем:

$$\bar{i} = \frac{\Delta z}{\Delta v}. \quad (4)$$

Для рассматриваемых нами средних инертностей процессов A и B при стационарном режиме $\gamma: \Delta v = v_\gamma$, а Δz равно соответственно Δz_A^0 или Δz_B^0 , поэтому имеем:

$$\bar{i}_A = \frac{\Delta z_A^0}{v_\gamma}, \quad (5a)$$

$$\bar{i}_B = \frac{\Delta z_B^0}{v_\gamma}, \quad (5b)$$

* Коэффициент J^0 можно, при желании, трактовать формально, как величину особого рода, определяемую уравнением (2).

откуда:

$$\frac{\bar{i}_A}{\bar{i}_A + \bar{i}_B} = \frac{\Delta z_A^0}{\Delta z_{AB}^0} = J_A^0, \quad (6a)$$

$$\frac{\bar{i}_B}{\bar{i}_A + \bar{i}_B} = \frac{\Delta z_B^0}{\Delta z_{AB}^0} = J_B^0. \quad (6b)$$

Таким образом, коэффициент смещения равновесия процесса J^0 равен средней доле его инертности при данном стационарном режиме.

О коэффициенте снижения скорости процесса

Пользуясь схемой, изображенной на рис. 1, мы можем дать определение и последней из интересующих нас величин, характеризующей кинетический вес процесса с точки зрения того влияния, которое оказывает данный процесс на скорость второго процесса. На рис. 1 мы имеем две точки $v_{A_{\max}}$ и $v_{B_{\max}}$. Этим точкам отвечают определенные стационарные режимы, а именно: точке $v_{B_{\max}}$ отвечает стационарный режим, соответствующий точке пересечения заданной кривой v_B и кривой v_A , которая в данном случае совпадает с нормалью N_A ; точке $v_{A_{\max}}$ отвечает стационарный режим, соответствующий пересечению заданной кривой v_A и кривой v_B , совпадающей с нормалью N_B . Из схемы рис. 1 непосредственно ясно, что стационарным режимам в точках $v_{\max}$ отвечает нулевое значение средней инертности того процесса, кривая которого совпадает с соответствующей нормалью N_A или N_B . Скорость же второго процесса достигает в этих точках наибольшего значения, которое она может иметь при заданном ходе кривой этого процесса и заданном смещении равновесия системы AB (следовательно, заданных точках z_A^0 и z_B^0). Таким образом, скорость данного процесса достигает максимального значения тогда, когда средняя инертность второго процесса становится равной нулю. Во всех случаях, когда средняя инертность второго процесса имеет значение большее нуля, следовательно когда кривая $v(z)$ этого процесса отклоняется от нормали, имея более пологий ход, мы будем иметь, при прочих равных условиях, стационарные режимы со скоростями меньшими соответствующей скорости $v_{\max}$ первого процесса. Так на схеме рис. 1 мы имеем $v_{A_{\max}} > v_i < v_{B_{\max}}$. Таким образом, скорость v_i мы можем трактовать, как скорость $v_{A_{\max}}$ уменьшенную за счет присутствия в системе AB инертного процесса B , или как скорость $v_{B_{\max}}$, уменьшенную за счет присутствия в системе инертного процесса A . Соответственно этому мы считаем удобным принять за меру, характеризующую кинетический вес процесса A с точки зрения величины оказываемого им влияния на скорость процесса B , величину:

$$\eta_{B/A}^0 = \frac{v_{B_{\max}} - v_i}{v_{B_{\max}}}. \quad (7a)$$

За соответствующую меру для кинетического веса процесса B мы примем величину:

$$\eta_{A/B}^0 = \frac{v_{A_{\max}} - v_i}{v_{A_{\max}}}. \quad (7b)$$

Величину η^0 мы назовем коэффициентом снижения скорости данного процесса и примем за меру влияния, оказываемого вторым про-

цессом на скорость данного. Ради обобщения покажем еще, что коэффициент η^0 непосредственно равен частному значению средней доли инертности процесса в периоде выравнивания скоростей $|J|_z$. Согласно данному в предыдущей работе определению, средняя доля инертности $|J|_z$ характеризуется тем, что входящие в ее выражение инертности $\bar{i}_A$ и $\bar{i}_B$ отвечают отрезкам кривых v_A и v_B , соответствующим одному и тому же изменению параметра z от значения z_γ до некоторого произвольно задаваемого значения z' . Пусть теперь $z' = z_A$. Тогда в выражении $|J_A|_z = \frac{\bar{i}_A}{\bar{i}_A + \bar{i}_B}$, инертность $\bar{i}_A$

должна отвечать отрезку кривой v_A между точками γ и z_A^0 , а инертность $\bar{i}_B$ должна отвечать отрезку кривой v_B между точками γ и $v_{B_{\max}}$. Соответственно чему имеем:

$$\bar{i}_A = \frac{\Delta z_A^0}{v_\gamma}; \quad \bar{i}_B = \frac{\Delta z_A^0}{v_{B_{\max}} - v_\gamma};$$

подставляя эти значения для $\bar{i}_A$ и $\bar{i}_B$ в выражение для $|J_A|_z$, получим:

$$|J_A|_z = \frac{v_{B_{\max}} - v_\gamma}{v_{B_{\max}}} = \eta_{B/A}^0. \quad (8a)$$

Совершенно аналогично, если мы примем для величины $|J_B|_z$ значение $z' = z_B^0$, то получим:

$$|J_B|_z = \frac{v_{A_{\max}} - v_\gamma}{v_{A_{\max}}} = \eta_{A/B}^0. \quad (8b)$$

Если мы, кроме того, учтем, что средняя доля инертности $|J|_z$ равна соответствующему коэффициенту влияния параметров процесса, то мы легко придем к выводу, что коэффициент снижения скорости процесса $B\eta_{A/B}^0$ равен среднему коэффициенту влияния параметров процесса A для случая перехода системы процессов AB к данному стационарному режиму γ от стационарного режима, отвечающего точке $v_{B_{\max}}$, а коэффициент $\eta_{A/B}^0$ равен среднему коэффициенту влияния параметров процесса B , для случая перехода системы процессов AB к тому же стационарному режиму γ от стационарного режима, отвечающего точке $v_{A_{\max}}$.

О соотношении между величинами: η ; J^0 ; η^0

Мы ввели три величины для определения кинетического веса процесса: рассмотренный в первой работе дифференциальный коэффициент влияния параметров процесса η ; коэффициент смещения равновесия процесса J^0 коэффициент снижения скорости процесса η^0 . Для нас является принципиально важным вопрос о том, в какой мере и в каких случаях эти три характеристики кинетического веса процесса будут совпадать или различаться друг от друга. Согласно изложенному, все эти три величины могут быть приравнены соответствующим частным значениям доли инертности процесса. Для удобства мы напишем здесь общее выражение для доли инертности в виде:

$$J_A = \frac{1}{1 + \bar{i}_B / \bar{i}_A}, \quad (9a)$$

$$J_B = \frac{1}{1 + \bar{i}_A / \bar{i}_B}. \quad (9b)$$

Все величины, характеризующие кинетический вес процесса, определяются, следовательно, отношением инертностей процессов, что указывает на общность основной причины, определяющей кинетический вес процесса во всех трех случаях, но, конечно, не определяет равенства величин η ; η^0 и J^0 , так как в случае коэффициентов η^0 и J^0 инертности $\bar{i}_A$ и $\bar{i}_B$ в уравнениях (9) отвечают различным комбинациям отрезков кривых v_A и v_B , а в случае коэффициента η в уравнениях (9) должны стоять дифференциальные инертности i , отвечающие точке пересечения этих кривых. Равенство величин η , η^0 и J^0 возможно только в частных случаях, в первую очередь — в случае линейной зависимости обеих скоростей v_A и v_B от параметра z . В этом случае каждому из процессов отвечает вообще только одно значение инертности, равное обратному значению частной производной его скорости по z . Поэтому в этом случае все три характеристики кинетического веса процесса совпадают. Для каждого из процессов мы имеем здесь равенство:

$$\eta = \eta^0 = J^0.$$

Характерным для этого случая является также то, что значение величин η , η^0 и J^0 всецело определяется углом наклона прямых v_A и v_B и не зависит от величины смещения равновесия системы Δz_{AB} . Наконец в этом простейшем случае мы действительно можем указать и на простую связь между кинетическим весом процессов и их скоростями, так как отношение скоростей процессов в этом случае равно обратному отношению их инертностей (конечно при условии, что сравнивае-

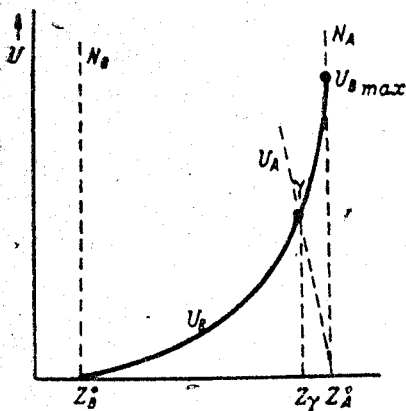


Рис. 2.

мые скорости v_A и v_B отвечают одинаковым для обоих процессов величинам смещения равновесия Δz_A и Δz_B .

Второй случай, когда кинетический вес процесса имеет однозначную характеристику, с точки зрения всех трех коэффициентов η , η^0 и J^0 , отвечает предельным условиям $J_A^0 = 0$, $J_B^0 = 1$ или $J_B^0 = 0$, $J_A^0 = 1$. С этим случаем мы уже встречались при рассмотрении стационарных режимов в точках $v_{\max}$. Теперь мы можем охарактеризовать эти режимы более полно, что имеет для нас принципиальное значение и, кроме того, позволит оговорить вопрос терминологии. Так как оба варианта стационарных режимов $v_{B\max}$ и $v_{A\max}$, в смысловом отношении идентичны, то мы рассмотрим один из этих режимов отвечающий точке $v_{B\max}$. Соответствующая схема изображена на рис. 2. На этой схеме, кроме стационарного режима, отвечающего $v_{B\max}$, изображен еще стационарный режим γ , который определяется пересечением той же кривой v_B , но с кривой v_A , несколько отклоняющейся от нормали N_A (пунктирная кривая v_A). Этот режим будет нами рассмотрен особо. Пользуясь коэффициентом J^0 , мы можем охарактеризовать стационарный режим в точке $v_{B\max}$, как стационарный режим, отвечающий бесконечно малому коэффициенту смещения равновесия процесса A ; $J_A^0 = 0$ при соответствующем предельном значении коэффициента $J_B^0 = 1$. Вместе с тем, как то непосредственно видно из схемы рис. 2, остальные коэффициенты, характеризующие кинетический вес процесса, имеют в этом случае те же предельные значения. Для процесса A : $\eta_A = 0$, $\eta_{B/A}^0 = 0$; для процесса B : $\eta_B = 1$; $\eta_{A/B}^0 = 1$.

Таким образом, в предельном случае, когда коэффициент смещения равновесия данного процесса равен нулю; остальные характеристики кинетического веса этого процесса также равны 0, а все коэффициенты, характеризующие кинетический вес второго процесса равны единице. Теперь очевидно, что процесс, все характеристики кинетического веса которого равны нулю, может быть назван процессом, не имеющим влияния на кинетику системы, или же процессом с нулевым кинетическим весом. Пользуясь понятием инертности, мы можем назвать такой процесс также аинертным процессом. Вместе с тем, второй процесс, все коэффициенты которого — J^0 , η , η^0 — равны единице, может быть назван процессом, определяющим кинетику системы, или же процессом с кинетическим весом, равным единице. С точки зрения понятия инертности процесса, этот процесс может быть назван процессом, определяющим инертность системы (в обычной терминологии этот процесс часто называют процессом, лимитирующим скорость системы). Очевидно, что уравнение скорости такого процесса может быть непосредственно использовано для выражения скорости всего сложного процесса. Во всех случаях, когда значение одного из коэффициентов — η , η^0 и J^0 — отлично от нуля, мы должны рассматривать такой процесс как обладающий известным влиянием на кинетику системы и следовательно кинетическим весом большим нуля. С точки зрения понятия инертности такой процесс также должен рассматриваться как обладающий известной инертностью.

Теперь очевидно, что процесс, характеризуемый значением коэффициентов $\eta = \eta^0 = J^0 = 1$, по своим свойствам отвечает процессу, который, обычно определяется как медленный процесс, точнее — единственный замедленный процесс в системе. Значение же коэффициентов $\eta = \eta^0 = J^0 = 0$ отвечает характеристике процессов, рассматриваемых как очень быстро протекающие (мгновенные процессы). Нетрудно показать, что в данном предельном случае эти представления, связывающие кинетические веса процессов с их скоростями, могут быть, при желании, сохранены. Действительно процесс, имеющий коэффициент смещения равновесия $J^0 = 0$, мы можем трактовать как процесс, приобретающий скорость, равную скорости $v_{\max}$ второго процесса при бесконечно малом смещении его равновесия в системе. Очевидно, что при равном смещении равновесия обоих процессов, измеряемом величинам Δz , скорость этого процесса была бы очень велика сравнительно со скоростью процесса с коэффициентом $J^0 = 1$.

Поэтому естественно, что если ограничиваться рассмотрением частного случая комбинации аинертного процесса и процесса, определяющего кинетику системы (что обычно и делается), то характеристика этих процессов с точки зрения их скоростей и использование терминов „медленный“ и „быстрый“ („мгновенный“) процесс и не должны вести к недоразумениям. Все же мы считаем сохранение этих терминов нерациональным, как несоответствующих действительному смыслу вопроса; благодаря чему подобная терминология не может быть сохранена в общем случае. Действительно, не трудно показать, что в общем случае нелинейных функций $v(z)$ и конечного смещения равновесия обоих процессов подобная замена понятия инертности понятием скорости оказывается уже невозможной.

Для иллюстрации этого положения рассмотрим, в первую очередь, значения коэффициентов, η , η^0 и J^0 , соответствующие стационарному режиму γ на рис. 2. При этом режиме мы имеем: $J_A^0 \ll J_B^0$, но вместе с тем, как то непосредственно видно из рис. 2, мы имеем здесь $\eta_A \sim \eta_B \sim 0.5$ и $\eta_{B/A}^0 \sim 0.5$. Таким образом, в этом случае, несмотря на малое значение коэффициента смещения равновесия процесса А, коэффициенты влияния параметров обоих процессов практически равны, а скорость процесса В сильно снижена за счет влияния процесса А. Следует, конечно, подчеркнуть, что

такое несоответствие между условием $J_A^0 \ll J_B^0$ и значение остальных коэффициентов, возможно только в особых случаях, как, например, в рассмотренном, где скорость процесса, с большим коэффициентом смещения равновесия, имеет производную быстро возрастающую при значениях z , приближающихся к значению z^0 второго процесса. Если бы эта производная убывала или была бы постоянна, то условию $J_A^0 \ll J_B^0$ отвечало бы и условие $\eta_A \ll \eta_B$ и $\eta_{B/A}^0 \sim 0$. Вообще же при условии, что кривые v_A и v_B должны пересекаться на уровне, отвечающем конечной скорости, возможность реализации стационарного режима со значениями $\eta_A \sim \eta_B$ становится с приближением J_A^0 к нулю все менее вероятной. При $J_A^0 = 0$ мы имеем прежние условия:

$$\eta_A = \eta_{B/A}^0 = 0 \text{ и } J_B^0 = \eta_{A/B}^0 = \eta_B = 1.$$

Рассмотренный пример интересен для нас еще с той точки зрения, что заставляет нас осмотрительно отнестись к определению инертного процесса и процесса, определяющего кинетику системы в случае реальных процессов.

Действительно, согласно рассмотренному примеру, малое, но не бесконечно малое значение коэффициента смещения равновесия процесса еще не обязательно определяет соответствующее малое значение коэффициентов η и η^0 этого процесса. Поэтому если условие $J_A^0 = 0$ определяет процесс A как инертный, а процесс B — как определяющий кинетику системы, то, в случае реальных процессов, условие J_A^0 мало или $J_A^0 \ll J_B^0$ еще не обязательно определяет процесс A как практически инертный, а процесс B как практически определяющий кинетику системы.

Иначе говоря, всякий процесс, который может практически трактоваться как инертный, должен характеризоваться малым коэффициентом смещения его равновесия, но не всякий процесс, характеризуемый малым, но не бесконечно малым коэффициентом смещения равновесия, будет играть роль практически инертного процесса. Еще более характерную картину несоответствия значений отдельных коэффициентов, определяющих кинетический вес процесса, мы должны получить в случае близких коэффициентов смещения равновесия обоих процессов. Иллюстрацией подобного случая служит схема, изображенная на рис. 3. На этой схеме, ради удобства сравнения со скоростью v_A и v_B от z , зависимость

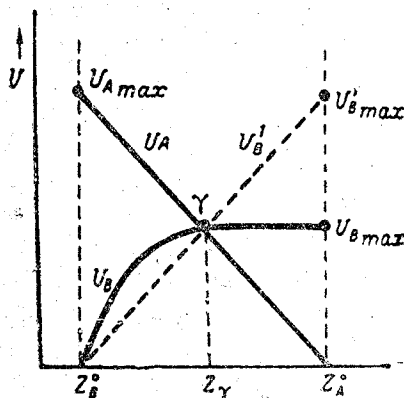


Рис. 3.

скорости v_A от z принята линейной. Для зависимости же скорости v_B от z , принято два варианта: пунктирная прямая $v_{B'}$ и сплошная кривая v_B (стационарный режим в обоих случаях отвечает точке γ). Коэффициент смещения равновесия принят для обоих процессов равным 0.5. Поэтому, в случае линейных функций $v(z)$ для обоих процессов мы имеем здесь равенство всех коэффициентов не только для каждого процесса порознь, но и для обоих процессов, т. е. мы имеем: $J_A^0 = \eta_{B/A}^0 = \eta_A = J_B^0 = \eta_{A/B}^0 = \eta_B = 0.5$.

Для случая же, когда зависимость скорости v_B от z выражается кривой v_B , эти равенства нарушаются. Для этого случая, как то непосредственно видно из схемы, мы имеем:

$$J_A^0 = J_B^0 = 0.5; \quad \eta_A = 0, \quad \eta_B = 1; \quad \eta_{B/A}^0 = 0, \quad \eta_{A/B}^0 = 0.5.$$

Коэффициенты J^0 сохраняют здесь, конечно, то же значение, что и при линейных функциях $v(z)$, так как точка γ осталась той же; зато, благодаря тому, что кривая v_B проходит через эту точку горизонтально, дифференциальная инертность процесса A стала в точке γ бесконечно малой сравнительно с дифференциальной инертностью процесса B , соответственно чему мы и получаем $\eta_A = 0$, $\eta_B = 1$. Горизонтальный ход кривой v_B между точками γ и $v_{B\max}$ определяет равенство $v_\gamma = v_{B\max}$ и соответствующее нулевое значение коэффициента снижения скорости процесса B , $\eta_{B/A}^0$. Коэффициент $\eta_{A/B}^0$ остается равным 0.5, так как точки γ и $v_{A\max}$ остались теми же, что и при линейной зависимости скорости v от z . Мы полагаем, что рассмотренные примеры достаточно ясно иллюстрируют тот факт, что только в частных случаях линейных функций $v(z)$ для скоростей обоих процессов или бесконечно малого коэффициента смещения равновесия одного из процессов мы имеем однозначную характеристику кинетического веса процессов, определяемую равенством всех коэффициентов: J^0 , η^0 и η , чем в этих случаях, собственно говоря, и определяется возможность связать кинетические веса процессов с отношением их скоростей. В общем же случае значения коэффициентов J^0 , η^0 и η различны, и кинетический вес процесса уже не может быть полностью охарактеризован значением одного из этих коэффициентов. Вместе с тем, исчезает и возможность характеристики кинетического веса процесса с точки зрения скоростей процессов.

Причину этого положения является уже оговоренный нами факт, что характеризующие кинетический вес процесса коэффициенты J^0 , η^0 и η определяются различными вариантами отношения инертностей процессов A и B , значения которых в общем случае не совпадают. Отношения же скоростей v_A и v_B , даже при условии их нормировки на одинаковую величину смещения равновесия Δz_A и Δz_B процессов A и B , не соответствуют в общем случае ни одному из этих отношений инертностей. Более того, отношения этих скоростей в общем случае вообще не имеют определенного значения, так как при нелинейных функциях $v(z)$ отношение скоростей, нормированных на одинаковое смещение равновесия процессов A и B , будет еще зависеть от выбранной величины этого смещения равновесия. Обобщая, мы можем сказать, что кинетические веса процессов в системе AB определяются в целом всем ходом кривых $v_B(z)$ и $v_A(z)$, а не отношением скоростей этих процессов. Отсюда естественно, что и сохранение терминов „медленный“, „быстрый“ и т. п. процесс, навязывающих представления о скорости как причине, определяющей кинетический вес процесса, следует признать нецелесообразным.

В отношении рассмотренного нами общего случая нелинейной зависимости скоростей v_A и v_B от z и конечного значения обоих коэффициентов J_A^0 и J_B^0 интересно оговорить еще следующее обстоятельство. В системе коэффициентов J^0 , η и η^0 коэффициенты J^0 и η всегда связаны уравнениями $J_A^0 + J_B^0 = 1$ и $\eta_A + \eta_B = 1$. В частном случае линейных функций $v_A(z)$ и $v_B(z)$, а также в случае, отвечающем предельному условию $J_A^0 = 0$ или $J_B^0 = 0$, подобное равенство может быть написано и для коэффициентов $\eta_{A/B}^0$ и $\eta_{B/A}^0$. В общем же случае коэффициенты η^0 таким уравнением не связаны. Этому положению отвечает и известная двойственность в смысловом содержании этих коэффициентов. Каждый из этих коэффициентов может, в зависимости от точки зрения, быть принятым как для характеристики кинетического веса процесса A , так и для характеристики кинетического веса процесса B .

Так, если мы рассматриваем кинетические веса процессов A и B совместно, то, характеризуя кинетический вес процесса A коэффициентами J_A^0 , η_A ,

$\eta_{B/A}^0$ и кинетический вес процесса B коэффициентами J_B^0 , η_B и $\eta_{A/B}^0$, мы имеем полную характеристику системы процессов A и B . Учитывая же указанную выше связь между коэффициентами J_A^0 , J_B^0 и η_A , η_B , мы можем сказать, что для полной характеристики кинетического веса процессов A и B достаточно задать значения четырех коэффициентов: J^0 , η , $\eta_{A/B}$ и $\eta_{B/A}$. С другой стороны допустим, что в системе процессов AB нас интересует только процесс A и мы желаем иметь полную характеристику его кинетического веса, не рассматривая соответствующей характеристики для процесса B . Тогда мы все же должны учитывать значение четырех коэффициентов: J_A^0 , η_A , $\eta_{B/A}^0$ и $\eta_{A/B}^0$, так как для полной характеристики кинетического веса процесса A в системе AB нам, очевидно, интересно знать не только значение коэффициента $\eta_{B/A}^0$, характеризующего влияние процесса A на скорость процесса B , но и значение коэффициента $\eta_{A/B}^0$, определяющего, насколько скорость самого процесса A , совершающегося в системе AB , снижена по отношению к скорости $v_{A_{\max}}$. В месте с тем, если кинетический вес процесса A , таким образом, полностью задан, то является автоматически заданным и кинетический вес процесса B , так как при заданном значении коэффициентов J_A^0 , η_A , $\eta_{B/A}^0$ и $\eta_{A/B}^0$ система коэффициентов J_B^0 , η_B , $\eta_{B/A}$ и $\eta_{A/B}^0$ также задана.

Это положение, очевидно, отвечает и смыслу вопроса, т. е. если в системе AB кинетический вес одного из процессов полностью задан, то тем самым должен быть задан и кинетический вес второго процесса. Таким образом, независимо от подхода, для полной характеристики кинетического веса процессов A и B нам в общем случае необходимо задать значение четырех коэффициентов: J^0 , η , $\eta_{B/A}^0$ и $\eta_{A/B}^0$.

В частном же случае линейных функций $v_A(z)$ и $v_B(z)$, а также в случае бесконечно малого значения коэффициента смещения равновесия одного из процессов, эта характеристика может быть задана значением одного коэффициента J^0 .

Параллельно с вопросом о связи между кинетическими весами процессов и их скоростями можно поставить вопрос о влиянии изменения скорости процесса на его кинетический вес. Согласно изложенному, мы не можем ожидать наличия определенных количественных соотношений между величинами изменения скорости процесса и изменением его кинетического веса. Не останавливаясь на этом вопросе подробнее, мы отметим только, что рассмотрение графических схем для различного рода кривых $v_A(z)$ и $v_B(z)$ и их перемещений, вследствие различного типа изменений скорости одного из процессов, показывает, что в большинстве случаев переход системы процессов A и B к новому стационарному режиму, вызванный увеличением скорости данного процесса, будет, вообще говоря, сопровождаться уменьшением кинетического веса этого процесса. Графически это определяется тем, что в указанном случае новому стационарному режиму обычно отвечает более крутой ход кривой $v(z)$ того процесса, скорость которого была увеличена. Однако вполне возможны и такие случаи, когда этот переход к новому стационарному режиму будет характеризоваться только смещением кривой этого процесса за счет сдвига отвечающей ей точки z^0 . В этих случаях, в зависимости от хода кривой второго процесса, возможны как случаи увеличения, так и случаи уменьшения кинетического веса процесса, скорость которого была увеличена, а также и случаи, когда кинетические веса процессов остаются неизменными. Последний случай мы имеем при условии: обе функции $v(z)$ линейны, одна из прямых смещается параллельно самой себе.

Некоторые простейшие примеры

В заключение данной работы мы рассмотрим несколько конкретных примеров характеристики кинетического веса процессов. При этом мы ограничимся рассмотрением простейших случаев, отвечающих линейной зависимости скоростей v_A и v_B от параметра z . Для иллюстрации характеристики кинетического веса простого гетерогенного физико-химического процесса мы воспользуемся процессом испарения, который был нами уже использован в первой работе, для иллюстрации картины перехода системы процессов A и B от одного стационарного режима к другому. Кроме того, мы рассмотрим характеристику кинетического веса процесса для простейших случаев системы процессов электропроводности и теплопередачи. Последние процессы мы выбираем для иллюстрации большой общности рассмотренных нами положений о кинетическом весе процесса.

Процесс испарения. Этот процесс мы можем рассматривать как систему двух последовательно протекающих процессов: процесса перехода вещества из одной фазы в другую (процесс A) и процесса диффузии этого вещества от поверхности испарения в объем (процесс B). Регулирующим параметром в этой системе процессов является концентрация испаряющегося вещества на границе фаз (c'). Выражая скорости этих процессов как функции этой концентрации, мы можем написать:

$$v_A = k_A - k'_A c' \quad (10a)$$

$$v_B = k'_B (c' - c) = k'_B \Delta c_B, \quad (10b)$$

где k_A — скорость прямого процесса вылета молекул испаряющегося вещества в парообразную фазу, $k'_A c'$ — скорость обратного процесса конденсации, c' — концентрация испаряющегося вещества на границе фаз, c — в объеме. Пользуясь условием равновесия $k_A = k'_A c_A^0$, мы можем скорость v_A выразить также уравнением:

$$v_A = k_A (c_A^0 - c') = k'_A \Delta c_A, \quad (11)$$

где c_A^0 — концентрация насыщенного пара испаряющегося вещества. Дифференциальные доли инертности i_A и i_B в данном случае равны:

$$i_A = \frac{1}{k'_A}, \quad (12a)$$

$$i_B = \frac{1}{k'_B}, \quad (12b)$$

откуда:

$$J_A = \frac{k_B}{k_B + k'_A}, \quad (13a)$$

$$J_B = \frac{k'_A}{k_B + k'_A}. \quad (13b)$$

Таким образом, в данной системе процессов инертность процесса перехода испаряющегося вещества из одной фазы в другую равна обратной величине константы скорости процесса конденсации k'_A , а инертность процесса диффузии равна обратной величине константы скорости процесса диффузии k'_B . Все коэффициенты, характеризующие кинетический вес процесса, η , η^0 и J^0 , в данном случае равны дифференциальной доле инертности J соответствующего процесса. Поэтому в данной системе кинетические веса процессов всецело определяются константами: k'_A и k'_B согласно уравнениям (13a) и (13b).

Процесс электропроводности. В качестве системы последовательно протекающих процессов мы примем в данном случае процессы прохождения тока через систему двух последовательно включенных проводников A и B . Обозначим потенциал в начале первого проводника через V_A , потенциал в конце второго проводника через V_B , а потенциал в месте контакта проводников A и B обозначим через V . Сопротивления проводников обозначим соответственно r_A и r_B . Согласно закону Ома, сила тока в этих проводниках выразится уравнениями:

$$I_A = (V_A - V) \cdot \frac{1}{r_A}, \quad (14a)$$

$$I_B = (V - V_B) \cdot \frac{1}{r_B}. \quad (14b)$$

Нетрудно убедиться, что в данной системе процессов регулирующим параметром является потенциал в месте контакта проводников V . Поэтому дифференциальные инертности в этом случае равны:

$$i_A = r_A, \quad (15a)$$

$$i_B = r_B. \quad (15b)$$

Следовательно, инертность процесса прохождения тока через данный проводник равна сопротивлению этого проводника. Дифференциальные доли инертности J_A и J_B здесь равны:

$$J_A = \frac{r_A}{r_A + r_B}, \quad (16a)$$

$$J_B = \frac{r_B}{r_A + r_B}. \quad (16b)$$

В данном случае все коэффициенты η , η^0 и J^0 также равны дифференциальной доле инертности. Поэтому в системе двух последовательно соединенных проводников кинетический вес процесса прохождения тока через данный проводник равен доле, которую составляет сопротивление этого проводника в суммарном сопротивлении обоих проводников.

Вполне аналогично рассмотренному процессу электропроводности может быть интерпретирован и идеальный случай процесса теплопередачи, протекающий в двух последовательно соединенных стержнях A и B , концы которых находятся в термостатах при температурах t_A и t_B , а боковые поверхности термически вполне изолированы от окружающей среды. В такой системе роль регулирующего параметра будет играть температура в месте соприкосновения стержней. Скорость процессов теплопередачи в такой идеальной системе при стационарном режиме может быть выражена уравнениями:

$$v_A = (t_A - t) \cdot \frac{1}{S_A}, \quad (17a)$$

$$v_B = (t - t_B) \cdot \frac{1}{S_B}, \quad (17b)$$

где S_A и S_B — величины обратные коэффициентам теплопроводности стержней. Инертности i_A и i_B здесь равны: $i_A = S_A$, $i_B = S_B$, а доли инертности J_A и J_B равны:

$$J_A = \frac{S_A}{S_A + S_B}, \quad (18a)$$

$$J_B = \frac{S_B}{S_A + S_B}. \quad (18b)$$

Кроме инертности и доли инертности, характеризующих коэффициенты η , η^0 и J^0 , нами были введены величины Δz_A^0 , Δz_B^0 и Δz_{AB}^0 , характеризующие величину смещения равновесия соответствующего процесса A и B -или системы AB . В случае процесса диффузии смещения равновесия процесса перехода испаряющегося вещества из одной фазы в другую $\Delta z_A^0 = c_A^0 - c'$, т. е. равно разности между концентрацией насыщенного пара этого вещества и той концентрацией его, которая устанавливается при стационарном режиме на границе фаз. Для процесса же диффузии величина $\Delta z_B^0 = c' - c$, т. е. равна разности между концентрацией испаряющегося вещества, устанавливающейся на границе фаз, и его концентрацией в объеме. Величина же смещения равновесия системы обоих процессов в данном случае равна $\Delta z_{AB}^0 = c_A^0 - c$, т. е. равна разности между упругостью насыщенного пара испаряющегося вещества и его концентрацией в объеме. В случае процесса электропроводности смещение равновесия для каждого из процессов равно разности потенциалов на концах соответствующего проводника, а для системы — разности потенциалов на концах обоих проводников, так что здесь $\Delta z_A^0 = V_A - V$, $\Delta z_B^0 = V - V_B$, $\Delta z_{AB}^0 = V_A - V_B$. Для процессов теплопередачи мы получим совершенно аналогичные характеристики для величины смещения равновесий с той разницей, что вместо потенциалов в этом случае будут стоять соответствующие температуры.

Рассмотренные примеры позволяют нам сделать некоторые выводы. На основании этих примеров мы можем, в первую очередь, заключить, что рассмотренная нами характеристика кинетического веса процесса применима, очевидно, не только к химическим реакциям и к физико-химическим процессам, но и к таким процессам, как рассмотренные нами процессы электропроводности и теплопередачи. Предполагается, конечно, что процессы протекают при стационарном режиме и соблюдается условие равенства скоростей процессов. Кроме того следует, конечно, иметь в виду, что количественные выражения для характеристики кинетического веса процесса были нами получены только для систем, включающих не более двух процессов с кинетическим весом большим нуля, а также при условии, что ни одному из этих двух процессов не соответствует еще другой параллельно протекающий процесс.

Рассмотренные примеры иллюстрируют также то положение, что роль регулирующего параметра может играть не только концентрация промежуточного продукта, но и другие величины, в наших примерах — электрический потенциал V и температура t . Потенциал V играет роль регулирующего параметра обычно в тех случаях, когда в процессах участвуют заряженные частицы. Так, в электрохимических процессах регулирующим параметром может служить электродный потенциал. Температура всегда является общим параметром, но обычно не играет роли регулирующего.

Далее следует отметить, что во всех рассмотренных примерах, введенным нами для условной характеристики смещения равновесия процессов величинам Δz , а также и инертностям i , отвечали характерные для данной системы процессов величины: разности концентраций, разность потенциалов, разность температур, обратное значение константы скорости, омическое сопротивление, обратное значение теплопроводности. Вместе с тем, при линейной зависимости скоростей процессов от параметра z эти скорости будут всегда выражаться как функции Δz и i , т. е. общими уравнениями здесь будут:

$$v_A = \frac{\Delta z_A^0}{i_A}, \quad v_B = \frac{\Delta z_B^0}{i_B}; \quad v_A = v_B = \frac{\Delta z_{AB}^0}{i_A + i_B}.$$

В частном случае процессов электропроводности эти выражения представляют собою закон Ома.

Рассмотренные нами примеры отвечают простейшим случаям характеристики кинетического веса процесса. Анализ более сложных случаев выходит за рамки данной работы, в которой, как и в предыдущей, мы стремились, в первую очередь, осветить принципиальную сторону вопроса. Поэтому мы отметим только, что основной причиной, способной усложнить трактовку кинетического веса процесса, будет, конечно, нарушение линейной зависимости скоростей v_A и v_B от параметра z , что, как мы видели, ведет к неравенству коэффициентов, характеризующих кинетический вес процесса. Кроме того, в общем случае дифференциальная инертность i не будет уже всецело определяться заданным значениям параметров в уравнении скорости соответствующего процесса, но будет зависеть и от параметра z . Принципиально, пользуясь отвечающим стационарному режиму равенством $v_A = v_B$, мы можем исключить z из выражения для i , но тогда в это выражение войдут параметры из уравнения скорости второго процесса.

Ограничиваясь этими краткими замечаниями, укажем, что анализ более сложных случаев характеристики кинетического веса процесса должен рассматриваться как решение отдельных задач, которым должны быть посвящены самостоятельные работы. В принципиальном отношении вопрос о кинетическом весе процесса может быть, очевидно, также развит еще в ряде направлений, как в смысле обобщения на случай произвольного числа процессов, обладающих соизмеримым кинетическим весом, так и в направлении ряда более частных вопросов, как, например, вопроса о температурном коэффициенте сложного процесса. Этим вопросам также должны быть посвящены самостоятельные работы.

Наконец оговорим следующее положение, имеющее принципиальный интерес. Рассматривая вопрос о кинетическом весе процесса, мы пользовались скоростями v_A и v_B , равными разности скоростей прямой и обратной реакции данного процесса. Можно поставить вопрос, нельзя ли охарактеризовать кинетический вес процесса, исходя из рассмотрения скоростей прямых и обратных реакций обоих процессов, например, сопоставляя равные в условиях равновесия, скорости прямой и обратной реакции данного процесса с соответствующими величинами для второго процесса. С этим моментом связана еще и другая возможность, а именно характеристика величины смещения равновесия процесса, базирующаяся на сопоставлении величин скоростей прямой и обратной реакции. Не подлежит сомнению, что подобный подход может повести к интересному углублению вопроса, но очевидно также, что, в общем случае, количественная характеристика кинетического веса процесса и этим путем не может быть дана на основании скоростей процессов, так как общее положение, согласно которому кинетический вес процесса определяется всем ходом кривых $v_A(z)$ и $v_B(z)$, остается в силе.

В настоящий момент мы ограничиваемся изложенным нами методом характеристики кинетического веса процесса, который, как мы полагаем, дает хотя и несколько формальную, но достаточно удобную основу для этой характеристики.

Выводы

1. В предыдущей работе, посвященной вопросу о кинетическом весе процесса, образующего одно из звеньев в системе сложного процесса, была рассмотрена характеристика кинетического веса процесса оцениваемого с точки зрения коэффициента влияния параметров этого процесса. Данная работа посвящена дальнейшему развитию того же вопроса. С этой целью вводятся еще две величины, характеризующие кинетический вес процесса: коэффициент смещения равновесия процесса J^0 и коэффициент снижения скорости процесса η^0 .

2. Показывается, что все эти три коэффициента определяются в общем случае не отношением скоростей процессов, а отношением их инертностей, причем каждый из коэффициентов равен определенному частному выражению доли инертности этого процесса.

3. Показывается, что в общем случае нелинейной зависимости скоростей процессов A и B от регулирующего параметра и конечной величины смещения равновесия обоих процессов указанные три коэффициента могут иметь различное численное значение. В этом случае кинетический вес процесса не может быть определен из отношения скоростей процессов.

4. В частном случае линейной зависимости скоростей процессов от регулирующего параметра, а также в случае бесконечно малого смещения равновесия одного из процессов, все три коэффициента имеют одинаковое значение. В этих случаях кинетический вес процесса может быть охарактеризован и отношением скоростей процессов при условии, что эти скорости отвечают одинаковой величине смещения равновесия обоих процессов.

5. Указывается на нерациональность применения при характеристике кинетического веса процесса терминов „медленный“, „быстрый“ и т. п. процесс и предлагается заменить эти термины другими, смысл которых более соответствует действительному содержанию вопроса.

6. Рассматриваются простейшие примеры, показывающие, что предложенная трактовка кинетического веса процесса применима не только к случаю сложных химических и физико-химических процессов, но и к случаю систем чисто физических процессов, как то: процесса прохождения тока через два последовательно соединенных проводника или процесса теплопередачи в двух последовательно соединенных стержнях.

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. II

Ja. V. Durdin

Summary

1. In a former paper treating the question of the kinetical weight of a process which is one of the links in the system of a complex process, the characteristic of the kinetical weight of the process has been considered, the latter being evaluated from the point of view of the process parameters influence coefficient. This paper is dealing with the further development of the same question. Having this purpose in mind two more values are being introduced, characterizing the kinetical weight of the process: the process equilibrium shift coefficient J^0 and the process velocity decrease coefficient η^0 .

2. It has been shown that all the three coefficient are determined in a general case not by the ratio between the velocities of the processes but by the ratio between their inertnesses, each coefficient being equal to the peculiar expression of the partial inertness of this process.

3. It has been shown that in the general case of a non-linear dependence of the velocities of processes A and B on the regulated parameter and on the final value of the equilibrium shift of both processes the three above mentioned coefficients can have different numerical values. In such a case the kinetical weight of the process cannot be determined from the ratio between the velocities of the processes.

4. In the peculiar case of the linear dependence of the velocities of the processes on the regulating parameter, as well as in the case of an infinitely

small shift of the equilibrium of one of the processes, all three coefficients have the same value. In this case the kinetical weight of the process may be characterized also by the ratio of the processes velocities under the condition that these velocities correspond to the same value of the shift of equilibrium of both processes.

5. It is pointed out that use of such expressions, when characterizing the kinetical weight of the process as a slow, rapid etc. process, is irrational and it is proposed to replace these expressions by other ones, the meaning of which corresponds better to the actual essence of the problem.

6. The most simple examples are considered which show that the explanation of the kinetical weight of the process as proposed in these papers may be applied not only to a case of complex chemical and physico-chemical processes but as well to a case of systems of purely physical processes such as the process of passage of an electric current through two conductors connected in series or the process of heat conduction in two connected in series bars.
