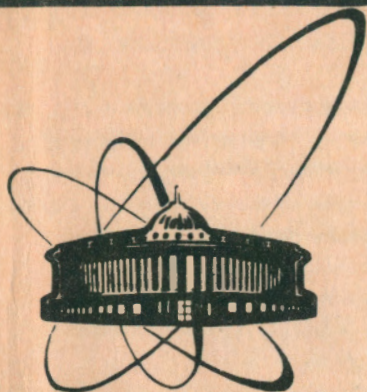


91-268



**сообщения  
объединенного  
института  
ядерных  
исследований  
дубна**

P17-91-268

**В. И. Горделий, А. Е. Савельев\***

**УРАВНЕНИЯ МАКРОКИНЕТИКИ  
И МЕТОД НЕЛИНЕЙНОЙ ШКАЛЫ ВРЕМЕНИ**

---

\*Казахский химико-технологический институт, Чимкент

**1991**

Уравнения макрокинетики  
и метод нелинейной шкалы времени

Работа посвящена анализу и решению вспомогательной системы уравнений кинетики, возникающей при решении как систем кинетических уравнений Больцмана для многокомпонентных реагирующих смесей, так и соответствующих уравнений макрокинетики. Предлагается метод нелинейной шкалы времени, с помощью которого решаются системы обыкновенных дифференциальных уравнений, характеризующихся нелинейностью второго порядка. Метод иллюстрируется на примере кинетики восстановления кремния из его окислов, что дает ориентирующую информацию для соответствующих технологий.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1991

Перевод Т.А. Филимонычевой

Gordeliy V.I., Savel'ev A.E.  
The Macrokinetics Equations  
and Nonlinear Time Scale Method

P17-91-268

This paper is devoted to the analysis and solution of the adding system of the kinetics equations occurring under the solution of the Boltzman equation system for multicomponent reacting mixtures. The nonlinear time scale method by means of which the solution of the ordinary differential equation characterized by a second order nonlinearity is found have been suggested. The method is illustrated by the examples of kinetics of silicium reduction from its oxides, that gives orienting information for corresponding technologies.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

В процессе решения систем кинетических уравнений Больцмана для многокомпонентных реагирующих смесей возникает вспомогательная задача - необходимость решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений вида <sup>151</sup>:

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = \sum_{\alpha'} \mathcal{Z}_{1\alpha\alpha'} N_{\alpha'} + \sum_{\alpha', \beta'} \mathcal{Z}_{1\alpha'\beta'} N_{\alpha'} N_{\beta'} + \sum_{\alpha', \beta', \gamma'} \mathcal{Z}_{1\alpha'\beta'\gamma'} N_{\alpha'} N_{\beta'} N_{\gamma'} - N_\alpha \left( \mathcal{Z}_{\alpha\alpha} + \sum_{\beta} \mathcal{Z}_{\alpha\alpha\beta} N_\beta + \sum_{\beta, \rho} \mathcal{Z}_{\alpha\alpha\beta\rho} N_\beta N_\rho \right) \quad (I)$$

Величины  $N_\alpha(t)$  в уравнениях (I) представляют собой полные числа частиц компоненты вида  $\alpha$ . Макроскорости превращений частиц  $\mathcal{Z}_{\dots}^\alpha$  являются, вообще говоря, функциями времени.

Поскольку системы уравнений макрокинетики однозначно вытекают из систем кинетических уравнений Больцмана, то решение системы уравнений (I) можно считать вспомогательной задачей и при решении уравнений макрокинетики. Очевидно, система уравнений (I) представляет собой динамический баланс чисел частиц в реагирующей среде. Ниже, учитывая общепринятые обозначения, удобнее перейти к концентрациям чисел частиц по простой формуле:

$$N_\alpha = n_\alpha \cdot V_\alpha \quad (II)$$

Здесь  $V_\alpha$  - объем, который занимает компонента  $\alpha$ , а  $n_\alpha$  - ее концентрация. В соотношении (II) подразумевается, что концентрация  $n_\alpha$  является усредненной по объему  $V_\alpha$ .

Уравнения химической кинетики, если в них не учитываются процессы диффузии и транспорта вещества, как правило, являются частными случаями системы уравнений (I). Именно потому метод нелинейной шкалы времени, применяемый в данной работе для решения систем уравнений вида (I), весьма удобно проиллюстрировать на конкретном примере описания кинетики какого-либо химического процесса. Кроме того, конкретный вид нелинейной шкалы времени (или их набор) может быть определен только тогда, когда задан конкретный механизм химического (или физического) процесса.

Учитывая сказанное, в качестве конкретного примера выбран процесс восстановления кремния из его окислов. Интерес к этому процессу обусловлен также и потребностями соответствующих технологий. Это обстоятельство поощряет уделить должное внимание кинетике восстановления кремния.



Потребности в получении чистого кремния весьма существенны как для различных технологий, так и для проведения многих экспериментальных исследований. Одной из отраслей, нуждающихся в технически чистом кремнии, можно считать электронику. Эти потребности непосредственно сопрягаются с устремлениями к безотходным технологиям. Так, например, потребности электроники в технически чистом кремнии могут быть удовлетворены, если подвергнуть необходимой физико-химической переработке шлаки, являющиеся отходами производства фосфора.

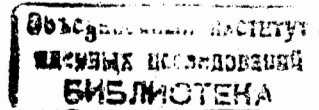
Как экспериментальные, так и теоретические исследования процессов восстановления кремния из фосфорных шлаков находятся пока в их "зачаточном" состоянии. К настоящему времени еще не выяснен однозначно вид восстановителя кремния из фосфорного шлака, который можно было бы считать наиболее эффективным и достаточно экономичным. Ясно, что необходимо провести экспериментальный поиск различных видов восстановителей, а также сделать необходимые теоретические разработки, с тем чтобы найти и оптимальный восстановитель, и оптимальные физические условия, в которых должен протекать процесс восстановления кремния. Эта информация и должна лечь в основу выработки исходных данных для проектирования технологических объектов, предназначенных для переработки фосфорных шлаков.

Одним из возможных восстановителей кремния из фосфорного шлака может быть алюминий. В данной работе приводятся необходимые теоретические разработки, характеризующие свойства алюминия как восстановителя кремния. При этом теоретическое рассмотрение не преследует цель детального сравнения с экспериментом, ибо пока отсутствуют необходимые данные о зависимости концентраций реагентов от времени. Цель теории - установить общие кинетические характеристики процесса восстановления кремния с помощью алюминия. Кроме того, предлагается такой метод анализа и решения систем уравнений химической кинетики, который, несомненно, найдет широкие применения. В частности, он может быть применен для описания химических процессов, протекающих при изготовлении сверхпроводящих слоев (или керамик).

Процесс восстановления кремния изучается в условиях тигля, где шлак находится в расплаве и имеет температуру  $\sim 1200-1300^\circ\text{C}$ . Алюминий загружается в тигель, исходя из стехиометрии балансовой реакции:



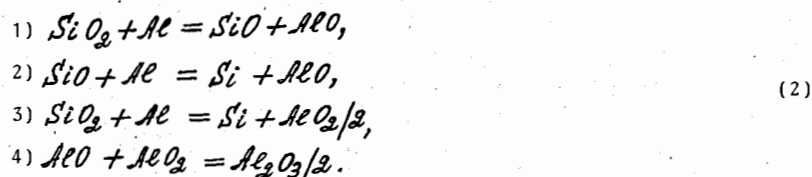
Очевидно, для рассмотрения кинетики восстановления кремния балансовой реакции (1) далеко не достаточно. Ее необходимо представить в виде маршрутов, приводящих к ожидаемым конечным продуктам, т.е. установить



химический механизм процесса. Поскольку данные о существовании и свойствах промежуточных веществ весьма бедны, приводимые ниже маршруты естественно рассматривать как предполагаемые.

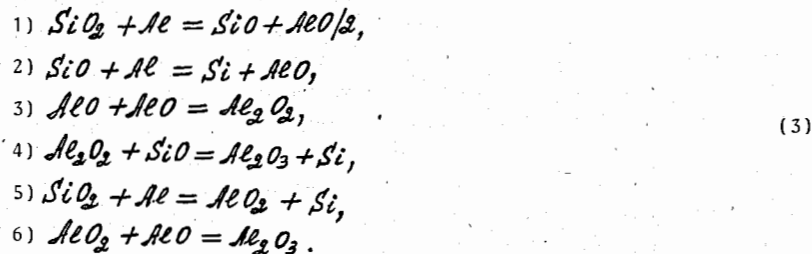
Перейдем теперь к обсуждению возможных маршрутов реакции (1). Прежде всего примем принцип, хорошо оправдавший себя на практике /1-3/: определяющий вклад в химические превращения при отмеченных выше условиях вносят мономолекулярные и бинарные процессы. Таким образом, вкладом трехчастичных столкновений в дальнейшем пренебрегаем.

Учитывая принятый принцип, можно записать один из возможных маршрутов реакции (1):



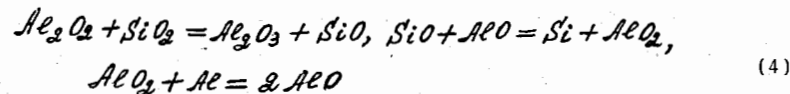
Символ /2 у стадии маршрута означает, что эта элементарная реакция должна пройти дважды, чтобы выполнялась стехиометрия балансовой реакции (1). Действительно, суммируя стадии маршрута (2), снова получим балансовое соотношение (1), если будут учтены отмеченные коэффициенты.

Другой возможный маршрут может быть записан в виде:



Снова, суммируя стадии маршрута (3), приходим к балансу (1).

В принципе, возможны также промежуточные реакции вида



и т.д.

Кроме того, реакции в стадиях маршрутов (2)-(3) могут идти через стадию образования активированного комплекса. Наконец, необходимо отметить, что имеют место множество сопутствующих реакций, связанных с большим числом примесей в исходном сырье (фосфорный шлак):  $\text{CaO}, \text{FeO}, \text{TiO}_2$

и т.д.

Как видно, с процессом восстановления кремния связан целый комплекс проблем. Естественно поэтому как в смысле его изучения, так и в технологическом смысле разбить его на этапы. Первый этап следует связать с основным процессом восстановления, соответствующим балансовой реакции (1). Второй этап неизбежно должен быть связан с методами очистки восстановленного кремния от примесей, как обусловленных исходным составом фосфорного шлака, так и возникших в процессе восстановления кремния (сопутствующие реакции). Третий этап можно связать с поиском и реализацией таких методов очистки восстановленного кремния, которые удовлетворяют потребности в его максимально возможной чистоте.

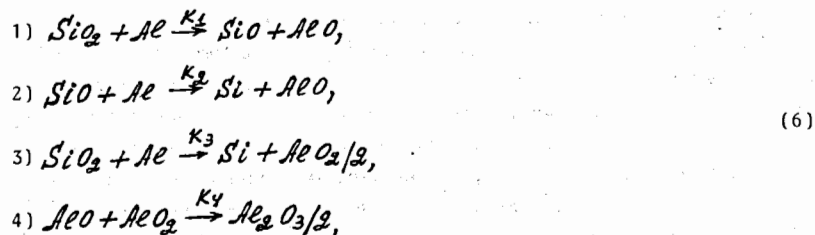
Отсюда следует, что теоретически, прежде всего, необходимо рассмотреть кинетику реакций, соответствующих маршрутам вида (2)-(3). Сравнивая эти маршруты, нетрудно увидеть, что маршрут (2) реализуется с наибольшей вероятностью. Действительно, в первых трех его стадиях в левых частях элементарных реакций участвует лишь одно промежуточное вещество ( $\text{SiO}$ ), появление которого обеспечивает первая стадия. Именно с этими стадиями связано восстановление кремния. И лишь в последней стадии, связанной с появлением продукта  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , участвуют два промежуточных вещества. В маршрут (3) входят все элементарные реакции, полностью определяющие маршрут (2). Однако помимо них в маршрут (3) входят стадии 3-4, содержащие в левых частях по два промежуточных вещества, что означает сильно пониженную вероятность протекания этих реакций. Таким образом, можно считать, что маршрут (3) в целом маловероятен по сравнению с маршрутом (2).

Принимая во внимание сравнение маршрутов (2)-(3), а также дефицит информации о зависимостях концентраций промежуточных веществ от времени, имеет смысл рассмотреть лишь кинетику маршрута (2). При этом, учитывая зависимость концентраций веществ от времени, пренебрежем их зависимостью от пространственных переменных. Последнее означает, что зону реакции будем считать условно однородной. Наконец, примем, что процессы (2) идут в кинетической области, т.е. диффузионные процессы не лимитируют стадии маршрута. Принятые ограничения и допущения вовсе не очевидны. Их правомерность может быть установлена лишь при появлении как необходимой экспериментальной информации, так и соответствующих ей теоретических разработок.

Запишем теперь систему кинетических уравнений для маршрута (2), учитывая отмеченные выше ограничения. Для этого введем следующие обозначения для концентраций веществ, измеряющихся в молях:

$$\begin{aligned} n_1 = [\text{Si}], \quad n_2 = [\text{SiO}_2], \quad n_3 = [\text{Al}], \quad n_4 = [\text{SiO}], \\ n_5 = [\text{AlO}], \quad n_6 = [\text{AlO}_2], \quad n_7 = [\text{Al}_2\text{O}_3]. \end{aligned} \quad (5)$$

Считая реакции текущими лишь в одну сторону, запишем маршрут (2) в виде:



где  $K_i$  - константы скоростей реакций.

Система уравнений, соответствующая реакциям (6), записывается в форме:

$$\begin{aligned}
 1. & \frac{dn_1}{dt} = K_2 n_3 n_4 + 2K_3 n_2 n_3, \\
 2. & \frac{dn_2}{dt} = -K_1 n_2 n_3 - 2K_3 n_2 n_3, \\
 3. & \frac{dn_3}{dt} = -K_1 n_2 n_3 - K_2 n_3 n_4 - 2K_3 n_2 n_3, \\
 4. & \frac{dn_4}{dt} = K_1 n_2 n_3 - K_2 n_3 n_4, \\
 5. & \frac{dn_5}{dt} = K_1 n_2 n_3 + K_2 n_3 n_4 - 2K_4 n_5 n_6, \\
 6. & \frac{dn_6}{dt} = 2K_3 n_2 n_3 - 2K_4 n_5 n_6, \\
 7. & \frac{dn_7}{dt} = 2K_4 n_5 n_6.
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

Найдем интегралы движения системы уравнений (7), соответствующие сохранению различных атомов в течение всего процесса. Это даст не только явную информацию о связи концентраций различных веществ, но и представит собой проверку корректности записи маршрута процесса в виде (6) и системы дифференциальных уравнений в виде (7). Начальные условия для системы уравнений (7) очевидны: в момент времени  $t = 0$  (начало отсчета времени) отличны от нуля лишь концентрации алюминия и  $\text{SiO}_2$ . Складывая левые и правые части уравнений 1, 2 и 4 системы (7), найдем:

$$\frac{d}{dt} (n_1 + n_2 + n_4) = 0,
 \tag{8}$$

$$\text{т.е.}
 \tag{9}$$

$$n_1 + n_2 + n_4 = \text{const.}$$

При  $t = 0$

$$[n_1 + n_2 + n_4]_{t=0} = N_2,
 \tag{10}$$

поскольку  $n_1(0) = n_4(0) = 0$ , а  $n_2(0) = N_2$ .  
Таким образом,

$$n_1 + n_2 + n_4 = N_2,
 \tag{11}$$

где концентрация загрузки  $\text{SiO}_2$  обозначена через  $N_2$ . Соотношение (11) соответствует сохранению атомов кремния в процессе реакций (6). Совершенно аналогично можно получить баланс атомов алюминия:

$$\frac{d}{dt} (n_3 + n_5 + n_6 + 2n_7) = 0,
 \tag{12}$$

где при сложении уравнений системы (7) уравнение 7. было домножено на 2. Из соотношения

$$n_3 + n_5 + n_6 + 2n_7 = \text{const},
 \tag{13}$$

следующего из (12), и начальных условий найдем

$$n_3 + n_5 + n_6 + 2n_7 = N_3,
 \tag{14}$$

где концентрация  $n_3(0) = N_3$  определяется загрузкой алюминия. Наконец, можно получить соотношение

$$\frac{d}{dt} (2n_2 + n_4 + n_5 + 2n_6 + 3n_7) = 0,
 \tag{15}$$

которое означает, что

$$2n_2 + n_4 + n_5 + 2n_6 + 3n_7 = \text{const.}
 \tag{16}$$

Поскольку в начальный момент времени число атомов кислорода равно  $2N_2$ , т.е. удвоенной концентрации  $\text{SiO}_2$ , то для баланса атомов кислорода можно записать:

$$2n_2 + n_4 + n_5 + 2n_6 + 3n_7 = 2N_2.
 \tag{17}$$

Очевидные соотношения (11), (14) и (17) констатируют корректность записи маршрута процесса в виде (6) и системы уравнений в форме (7).

Теперь можно приступить непосредственно к решению системы уравнений (7). Эта система уравнений характеризуется нелинейностью второго порядка относительно концентраций реагентов. Именно нелинейность систем уравнений и представляет собой основную и типичную трудность в химической кинетике. Системы уравнений химической кинетики решаются аналитически лишь в тех "счастливых" случаях, когда они приводятся к системам линейных уравнений и совокупности несвязанных уравнений Риккати. Однако, как показывают имеющиеся теоретические разработки, линеаризация систем

уравнений, как правило, связана с весьма грубыми предположениями и допущениями. Примером тому может служить метод квазистационарных концентраций, предполагающий, что концентрации промежуточных веществ можно считать постоянными (не зависящими от времени) /4/. Тем не менее, корректности ради, следует отметить, что решения систем уравнений химической кинетики даже в подобного рода приближениях весьма часто оказываются в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. Это обстоятельство не является случайностью. Оно связано с фундаментальной закономерностью - аддитивностью процессов химических превращений частиц в системах, содержащих большое их число. Именно приведение систем уравнений кинетики к линейному виду и является прямым учетом этой закономерности. Принимая за основу рассмотрения аддитивность процессов, можно надеяться на отыскание точных или достаточно корректных методов линеаризации уравнений химической кинетики и их решений.

## 2. МЕТОД НЕЛИНЕЙНОЙ ШКАЛЫ ВРЕМЕНИ

Метод анализа и решения систем уравнений химической кинетики, предлагаемый в этой работе, можно назвать методом нелинейной шкалы времени. Всякая физическая система, подверженная эволюции, может быть охарактеризована своим собственным временем, если процессы, протекающие в ней, аддитивны. В качестве меры времени естественно выбрать положительно определенную аддитивную монотонно возрастающую со временем величину. При этом такая величина не должна терять смысл в процессе всей эволюции системы. Типичной величиной такого рода в процессах химических превращений может послужить функция

$$A_k(t) = \int_0^t n_k(t') dt', \quad (18)$$

в которой  $n_k(t)$  - концентрация  $k$ -го вещества, зависящая от времени. Обычному началу отсчета времени  $t = 0$  соответствует значение функции  $A_k(0) = 0$ ; любому значению времени  $t > 0$  соответствует единственное значение функции  $A_k(t) > 0$ ; при этом  $A_k(t_2) \geq A_k(t_1)$ , если  $t_2 \geq t_1$ . Ясно, что домножением (18) на постоянную нужной размерности можно придать левой части (18) размерность времени. Как видно, мера времени (18), вообще говоря, нелинейна.

Применимость метода нелинейной шкалы времени удобнее всего проиллюстрировать на конкретном примере. В качестве такого примера выберем процесс восстановления кремния, представленный маршрутом (6) и системой уравнений (7). Уравнение (7)-2 можно записать в виде

$$\frac{dn_2}{dt} = -\alpha n_2 n_3, \quad \alpha = k_1 + 2k_3. \quad (19)$$

Вводя функцию

$$A(t) = \int_0^t n_3(t') dt', \quad (20)$$

или, в дифференциальной форме,

$$\frac{dA}{dt} = n_3(t), \quad (21)$$

преобразуем уравнение (19):

$$\frac{dn_2}{dt} = \frac{dn_2}{dA} \frac{dA}{dt} = -\alpha n_2 n_3. \quad (22)$$

Производная  $dA/dt$  в уравнении (22) играет роль своеобразного одномерного якобиана преобразования, совпадающего по величине с концентрацией алюминия. С учетом (21) уравнение (22) становится линейным:

$$\frac{dn_2}{dA} = -\alpha n_2. \quad (23)$$

Решение этого уравнения очевидно:

$$n_2 = N_2 e^{-\alpha A}. \quad (24)$$

При  $t = 0$ ,  $A(0) = 0$  и  $n_2(0) = N_2$ , как и должно быть.

С помощью (20)-(21) уравнения 1, 3 и 4 системы (7) записываются в форме:

$$\frac{dn_4}{dA} = k_2 n_4 + 2k_3 n_2, \quad (25)$$

$$\frac{dn_3}{dA} = -k_2 n_4 - \alpha n_2, \quad (26)$$

$$\frac{dn_4}{dA} = k_1 n_2 - k_2 n_4. \quad (27)$$

Таким образом, всю нелинейность уравнений 1-4 системы (7) берет на себя мера времени (20)-(21). Уравнения (23) и (25)-(27) являются замкнутой системой, которая теперь решается аналитически. Поскольку концентрация  $n_2$  задана (24), то можно найти решение уравнения (27). Однородное уравнение

$$\frac{dn_4}{dA} = -k_2 n_4$$

имеет решение

$$n_4 = c e^{-k_2 A}. \quad (28)$$

По методу Лагранжа, заменяя произвольную постоянную на искомую функцию

$C(t)$  и подставляя в уравнение (27), найдем:

$$\frac{dC}{dA} = k_1 n_3 e^{k_2 A}$$

или

$$n_4 = e^{-k_2 A} \left( k_1 \int_0^A n_3 e^{k_2 A'} dA' + C_1 \right). \quad (29)$$

При  $t = 0$ ,  $A(0) = 0$ ,  $n_4(0) = 0$  и  $C_1 = 0$ .

Подставляя теперь (24) в (29) и интегрируя, находим:

$$n_4(t) = \frac{k_1 N_3}{k_2 - \alpha} \left( e^{-\alpha A(t)} - e^{-k_2 A(t)} \right). \quad (30)$$

Заметим здесь, что функция (30) положительно определена при всех значениях  $k_2$  и  $\alpha$ . Поведение функции (30) в зависимости от времени типично для промежуточных веществ, как это и наблюдается в эксперименте.

Имея теперь концентрации  $n_3$  и  $n_4$  и подставляя их в правую часть (25), найдем концентрацию восстановленного кремния:

$$n_1(t) = \frac{k_1 k_2 N_3}{k_2 - \alpha} \left[ \frac{1}{\alpha} (1 - e^{-\alpha A(t)}) - \frac{1}{k_2} (1 - e^{-k_2 A(t)}) \right] + \frac{2 k_3 N_2}{\alpha} (1 - e^{-\alpha A(t)}). \quad (31)$$

Когда  $t = 0$ ,  $A(0) = 0$  и  $n_1(0) = 0$ , что и соответствует начальным условиям. При больших значениях  $A(t)$ , т.е. в конце процесса восстановления кремния, экспонентами в (31) можно пренебречь, что приводит к пределу

$$\lim_{t \rightarrow \infty} n_1(t) = N_2, \quad (32)$$

как и следовало ожидать.

Совершенно аналогично может быть решено и уравнение (26). Подстановка (24) и (30) в правую часть (26) и соответствующее интегрирование дает:

$$n_3(t) = N_3 - \frac{k_2 k_1 N_3}{k_2 - \alpha} \left[ \frac{1}{\alpha} (1 - e^{-\alpha A(t)}) - \frac{1}{k_2} (1 - e^{-k_2 A(t)}) \right] - N_2 (1 - e^{-\alpha A(t)}). \quad (33)$$

Начальное условие

$$n_3|_{t=0} = N_3, \quad (34)$$

как видно из (33), выполняется.

Если правую часть (33) обозначить через  $\Phi(A)$ , то, вспоминая (21), это выражение можно записать в виде:

$$n_3 = \frac{dA}{dt} = \Phi(A). \quad (35)$$

Отсюда следует, что

$$\int \frac{dA}{\Phi(A)} = t + C. \quad (36)$$

Соотношение (36) констатирует тот факт, что система уравнений (23) и (25)-(27) принципиально решается в квадратурах. То же самое можно сказать и о замкнутой подсистеме уравнений 1-4 системы уравнений (7). Тем не менее в связи с соотношением (36) необходимо отметить следующее. Даже в том случае, когда интеграл в левой части (36) может быть вычислен аналитически, это соотношение представит собой трансцендентное функциональное уравнение. Оно может иметь, вообще говоря, не единственное решение. Это означает тогда, что уравнение (26) и, соответственно, (7)-3 также могут иметь в общем случае не единственное решение. Такая ситуация вполне аналогична той, которая имеет место для уравнения Риккати.

Таким образом, имеет смысл попытаться найти решение уравнения (7)-3 другим способом. Считая концентрации  $n_3$  и  $n_4$  заданными, запишем уравнение (7)-3 в форме:

$$\frac{dn_3}{n_3} = -(k_2 n_4 + \alpha n_3) dt. \quad (37)$$

Отсюда находим:

$$\ln n_3 = - \int_0^t (k_2 n_4(\tau) + \alpha n_3(\tau)) d\tau + \ln C. \quad (38)$$

Определяя произвольную константу  $C$  из начального условия, запишем:

$$n_3(t) = N_3 \exp \left\{ - \int_0^t \left[ \frac{k_2 k_1 N_3}{k_2 - \alpha} (e^{-\alpha A(\tau)} - e^{-k_2 A(\tau)}) + \alpha N_2 e^{-\alpha A(\tau)} \right] d\tau \right\}, \quad (39)$$

где учтены значения  $n_4$  и  $n_2$  в виде (30) и (24). Как видно, решения (39) и (33) качественно отличаются друг от друга. Это означает, что подсистема 1-4 системы уравнений (7) имеет два набора решений, если  $A(t)$  считать определенным соотношением (20).

Поскольку решение уравнения (36) для функции  $A(t)$  весьма затруднительно, представляет интерес рассмотреть формальное решение (39) как трансцендентное интегральное уравнение для функции  $n_3(t)$  (согласно (20)). Учитывая "двухэтажность" трансцендентности, быстрое убывание

экспонент с ростом времени и двойное интегрирование, входящее в правую часть (39), для приближенного решения уравнения (39) естественно применить метод интеграций Пикара. При этом за "нулевое" приближение для функции  $A(t)$  можно взять линейную шкалу времени. Если в (20) приближенно заменить  $n_3$  на

$$n_{03} = \frac{1}{\tau_0} \int_0^{\tau_0} n_3(t') dt', \quad (40)$$

где  $\tau_0$  - практически принимаемое время процесса, то

$$A(t) = n_{03} t. \quad (41)$$

Отсюда в первом приближении найдем:

$$n_3(t) = N_3 \exp \left\{ - \int_0^t \left[ \frac{k_2 k_1 N_2}{k_2 - \alpha} (e^{-\alpha n_{03} \tau} - e^{-k_2 n_{03} \tau}) + \alpha N_2 e^{-\alpha n_{03} \tau} \right] d\tau \right\}, \quad (42)$$

или, проведя интегрирование под знаком экспоненты, запишем:

$$n_3(t) = N_3 \exp \left\{ - \frac{k_2 k_1 N_2}{k_2 - \alpha} \left[ \frac{1}{\alpha n_{03}} (1 - e^{-\alpha n_{03} t}) - \frac{1}{k_2 n_{03}} (1 - e^{-k_2 n_{03} t}) \right] - \frac{N_2}{n_{03}} (1 - e^{-\alpha n_{03} t}) \right\}. \quad (43)$$

Совершенно так же может быть найдено и другое значение  $n_3(t)$  с помощью (33). Соответствующие значения  $A(t)$  в первом приближении находятся подстановкой полученных значений  $n_3(t)$  в (20). Наконец, подстановка значений  $A(t)$  в выражения для концентраций, полученных выше, даст набор решений, не нуждающихся в дальнейших уточнениях. Очевидность сходимости метода итераций Пикара следует уже из самой структуры полученных решений. Поэтому, избегая громоздкостей доказательства сходимости этого метода в данном случае, обратим внимание лишь на следующее обстоятельство. Если нулевое приближение для функции  $A(t)$  в виде (41) подставить в полученные выражения для концентраций, то получатся типичные функции, которые, как показано в работах [1-3], согласуются с экспериментом в пределах ошибок. По поводу полученных решений необходимо сделать еще одно замечание. Наличие двух наборов решений говорит о том, что они могут сравниваться с экспериментом в их конкретных комбинациях. Выбор таких комбинаций может быть осуществлен лишь детальным сравнением с экспериментальными данными.

Считая концентрации веществ  $n_1 - n_4$  известными, можно перейти к анализу и решению подсистемы уравнений 5-7 системы (7). Правая часть уравнения (7)-7 входит в правые части уравнений (7)-5 и (7)-6. Отсюда следуют уравнения:

$$\frac{d}{dt} (n_5 + n_7) = k_1 n_2 n_3 + k_2 n_3 n_4, \quad (44)$$

$$\frac{d}{dt} (n_6 + n_7) = 2 k_3 n_2 n_3. \quad (45)$$

С помощью (20)-(21) запишем уравнения (44)-(45) в форме:

$$\frac{d}{dA} (n_5 + n_7) = k_1 n_2 + k_2 n_4, \quad (46)$$

$$\frac{d}{dA} (n_6 + n_7) = 2 k_3 n_2. \quad (47)$$

Пусть  $n_2$  и  $n_4$  заданы формулами (24) и (30). Тогда, учитывая начальные условия, запишем:

$$n_5 + n_7 = \int_0^A (k_1 n_2(A') + k_2 n_4(A')) dA' = f_1(A), \quad (48)$$

$$n_6 + n_7 = \int_0^A 2 k_3 n_2(A') dA' = f_2(A). \quad (49)$$

Нет нужды выписывать элементарно берущиеся интегралы в правых частях (48)-(49). Из этих уравнений находим

$$n_5 = f_1 - n_7, \quad n_6 = f_2 - n_7. \quad (50)$$

С помощью (50) уравнение (7)-7 переходит в уравнение Риккати:

$$\frac{dn_7}{dt} = 2 k_4 (f_1 - n_7)(f_2 - n_7). \quad (51)$$

Решения уравнения Риккати хорошо известны, и поэтому функцию  $n_7(t)$  можно считать определенной величиной. Тем самым, с помощью (50), определены и концентрации  $n_5(t)$  и  $n_6(t)$ . Таким образом, решение системы уравнений (7) принципиально можно считать найденным.

Решения уравнений 5-7 системы (7) можно найти и другим способом, не привлекая решений уравнения Риккати. Действительно, методом вариации постоянной Лагранжа уравнение (7)-6 можно привести к виду:



$$n_6(t) = 2k_3 e^{-2k_4 B(t)} \int_0^t n_2(\tau) n_3(\tau) e^{2k_4 B(\tau)} d\tau, \quad (52)$$

где

$$B(t) = \int_0^t n_5(\tau) d\tau. \quad (53)$$

Как видно, функция  $B(t)$  фактически играет роль еще одной нелинейной меры времени, имеющей непосредственное отношение к подсистеме уравнений 5-7 системы (7). Из (52) и (49) следует:

$$n_7(t) = f_2(A) - n_6 = \int_0^1 2k_3 n_2(A') dA' - 2k_3 e^{-2k_4 B(t)} \int_0^t n_2(\tau) n_3(\tau) e^{2k_4 B(\tau)} d\tau. \quad (54)$$

Подстановка (54) в (48) дает:

$$n_5(t) = \int_0^1 (k_1 n_2(A') + k_2 n_4(A')) dA' - \int_0^1 2k_3 n_2(A') dA' + 2k_3 e^{-2k_4 B(t)} \int_0^t n_2(\tau) n_3(\tau) e^{2k_4 B(\tau)} d\tau. \quad (55)$$

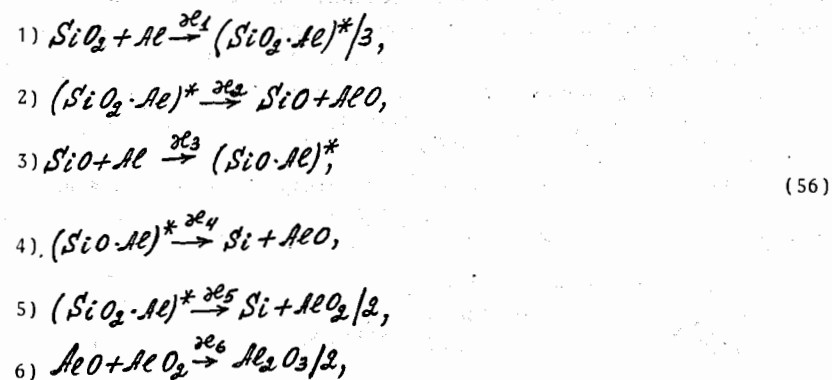
Функция  $B(t)$  задана формулой (53); таким образом, соотношение (55) представляет собой интегральное трансцендентное уравнение для функции  $n_5(t)$ . Оно решается методом итераций Пикара совершенно так же, как и уравнение (39). Находя из уравнения (55) функцию  $n_5$  в первом приближении, определяем тем самым значения функций  $B(t)$ ,  $n_6(t)$  и  $n_7(t)$ , чем и исчерпывается анализ и решение подсистемы уравнений 5-7 системы (7). При этом, конечно, не следует забывать, что и в данном случае имеет место двойной набор решений.

Анализ и поиск решений системы уравнений (7) показывает, что метод нелинейной шкалы времени имеет немалую мощность. С помощью этого метода аддитивность процессов химических превращений представляется в явном виде, поскольку уравнения химической кинетики линеаризуются. При этом линеаризация уравнений производится не приближенно, а точно, что подчеркивает правомерность введения нелинейной шкалы времени. Далее, как показы-

вает рассмотрение, система уравнений химической кинетики может быть разбита формально на подсистемы уравнений, для каждой из которых возможно введение своей собственной меры времени. Наконец, следует отметить, что если ввести понятие активированного комплекса, имеющего в химической кинетике фундаментальное значение, и записать с помощью этого понятия систему уравнений, то можно надеяться, что анализ и поиск решений систем уравнений можно сделать более общим и систематичным. Эта надежда связана с тем, что активированный комплекс естественным образом способствует разбиению систем уравнений на формально (или условно) замкнутые подсистемы. Таким образом, введение нелинейных мер времени для каждой подсистемы можно сделать более систематичным. Что касается полноты и точности решений, то они уже не вызывают сомнений, как это имело место в проводимых ранее приближенных рассмотрениях.

### 3. ПОНЯТИЕ АКТИВИРОВАННОГО КОМПЛЕКСА И МЕТОД НЕЛИНЕЙНОЙ ШКАЛЫ ВРЕМЕНИ

Систематический анализ общих систем уравнений химической кинетики с помощью понятий нелинейной шкалы времени и активированного комплекса требует особого внимания. Здесь же ограничимся иллюстрацией того, что введение понятия активированного комплекса не уменьшает возможностей метода нелинейной шкалы времени. Для этого запишем маршрут реакций (6) с учетом возможных активированных комплексов:



где  $\mathcal{K}_i$  - константы скоростей процессов. Оставляя обозначения для концентраций веществ в виде (5), введем обозначения для концентраций активированных комплексов:

$$C_{23} = [(SiO_2 \cdot Ae)^*], \quad C_{34} = [(SiO \cdot Ae)^*]. \quad (57)$$

Складывая стадии маршрута (56), нетрудно получить балансовую реакцию (1).

С учетом обозначений (57) система уравнений, соответствующая маршруту (56), принимает вид:

$$\begin{aligned} 1. \quad \frac{dn_1}{dt} &= \mathcal{K}_4 C_{34} + 2\mathcal{K}_5 C_{23}, \\ 2. \quad \frac{dn_2}{dt} &= -3\mathcal{K}_1 n_2 n_3, \\ 3. \quad \frac{dn_3}{dt} &= -3\mathcal{K}_1 n_2 n_3 - \mathcal{K}_3 n_3 n_4, \\ 4. \quad \frac{dC_{23}}{dt} &= 3\mathcal{K}_1 n_2 n_3 - \mathcal{K}_2 C_{23} - 2\mathcal{K}_5 C_{23}, \\ 5. \quad \frac{dC_{34}}{dt} &= \mathcal{K}_3 n_3 n_4 - \mathcal{K}_4 C_{34}, \\ 6. \quad \frac{dn_4}{dt} &= \mathcal{K}_2 C_{23} - \mathcal{K}_3 n_3 n_4, \\ 7. \quad \frac{dn_5}{dt} &= \mathcal{K}_2 C_{23} + \mathcal{K}_4 C_{34} - 2\mathcal{K}_6 n_5 n_6, \\ 8. \quad \frac{dn_6}{dt} &= 2\mathcal{K}_5 C_{23} - 2\mathcal{K}_6 n_5 n_6, \\ 9. \quad \frac{dn_7}{dt} &= 2\mathcal{K}_6 n_5 n_6. \end{aligned} \quad (58)$$

По сравнению с системой уравнений (7) система (58) существенно линеаризовалась, что соответствует более явному учету аддитивности процессов. Этот эффект - прямое следствие применения понятия активированного комплекса. Найдем теперь решения системы уравнений (58) методом нелинейной шкалы времени.

Как и ранее, начнем с рассмотрения уравнения (58)-2 :

$$\frac{dn_2}{dt} = -3\mathcal{K}_1 n_2 n_3.$$

Его решение с помощью меры времени (20)-(21) записывается в виде:

$$n_2(t) = N_2 e^{-3\mathcal{K}_1 A(t)}. \quad (59)$$

Уравнение (58)-4 запишем в форме:

$$\frac{dC_{23}}{dt} = 3\mathcal{K}_1 N_2 e^{-3\mathcal{K}_1 A(t)} \frac{dA}{dt} - \mathcal{K}_2 C_{23}, \quad (60)$$

где

$$\mathcal{K}_0 = \mathcal{K}_2 + 2\mathcal{K}_5.$$

Применяя метод вариации постоянной Лагранжа и учитывая начальные условия, найдем:

$$C_{23}(t) = 3\mathcal{K}_1 N_2 e^{-\mathcal{K}_0 t} \int_0^t e^{-3\mathcal{K}_1 A(\tau)} \frac{dA}{d\tau} e^{\mathcal{K}_0 \tau} d\tau. \quad (61)$$

Таким же методом можно найти решение уравнения (58)-6 :

$$n_4(t) = \mathcal{K}_2 e^{-\mathcal{K}_3 A(t)} \int_0^t C_{23}(\tau) e^{\mathcal{K}_3 A(\tau)} d\tau. \quad (62)$$

Совершенно так же запишем решение уравнения (58)-5:

$$C_{34}(t) = \mathcal{K}_3 e^{-\mathcal{K}_4 t} \int_0^t n_3(\tau) n_4(\tau) e^{\mathcal{K}_4 \tau} d\tau. \quad (63)$$

Решение уравнения (58)-1 с помощью (61) и (63) сводится к простому интегрированию:

$$n_1(t) = \int_0^t [\mathcal{K}_4 C_{34}(\tau) + 2\mathcal{K}_5 C_{23}(\tau)] d\tau. \quad (64)$$

Для замыкания рассмотрения подсистемы уравнений 1-6 системы (58) необходимо найти формальное решение уравнения (58)-3. Как и выше, решение этого уравнения можно найти двумя способами. Остановимся здесь на одном из них. Применение метода Лагранжа дает:

$$n_3(t) = N_3 \exp \left\{ - \int_0^t [3\mathcal{K}_1 N_2 e^{-3\mathcal{K}_1 A(\tau)} + \mathcal{K}_3 n_4(\tau)] d\tau \right\}. \quad (65)$$

Учитывая определения (20)-(21), соотношение (65) можно рассматривать как трансцендентное интегральное уравнение, которое, как и ранее, можно решить методом итераций Пикара. Таким образом, подсистему уравнений 1-6 системы (58) можно считать разрешенной.

Нет нужды специально останавливаться на решении подсистемы уравнений 7-9 системы (58), поскольку оно совершенно аналогично решению подсистемы 5-7 системы (7). Обращает на себя внимание тот факт, что структура зависимостей от времени концентраций активированных комплексов и промежуточных веществ вида (61)-(63) является типичной и находится в соответствии с экспериментально наблюдаемой. Основной вывод, который можно сделать из анализа и решения системы уравнений (58), следующий: введение понятия активированного комплекса никак не ограничивает возможностей применения метода нелинейной меры времени. Зависимости концентраций реагентов, обусловленные введенным понятием активированного комплекса, определяются линейной шкалой времени, как и должно быть. Наконец, заключая работу, можно заметить: эффективный учет трехчастич-

ных столкновений может быть осуществлен с помощью активированного комплекса, который одновременно играет роль промежуточного вещества. Это приведет к системе уравнений вида (58), что и обеспечит решение задачи.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как было отмечено ранее, макроскорости превращений частиц  $x_{\alpha}$ , входящие в уравнения (I), в общем случае - функции времени. В данной работе всюду принималось, что макроскорости - постоянные величины. Есть надежда, что метод нелинейной шкалы времени может быть обобщен к учету зависимостей макроскоростей от времени, чему следует уделить особое внимание.

Авторы выражают благодарность Ю.М.Останевичу и А.М.Балагурову за внимание к данной работе и ее поддержку.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бугенов Е.С., Савельев А.Е. Комплексное использование минерального сырья. АН Каз.ССР, 4, 22, 1979.
2. Бугенов Е.С., Савельев А.Е. Комплексное использование минерального сырья. АН Каз.ССР; 12, 19, 1979.
3. Надилов Н.К., Аширов А.М., Безносюк С.А., Савельев А.Е., Печенкина В.Ф. ВИНТИ, М., 1984, № 7, (153), с. 144-148.
4. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М., "Химия", 1974.
5. Савельев А.Е. Физическая кинетическая теория и физико-химические технологии. Ч. 1. ВИНТИ, р. 2631 (142), 1989.

Рукопись поступила в издательский отдел  
14 июня 1991 года.