

Треба ще замітити, що нарочно вибраними вартостями m в функціях припливу можна інтегралам деякі форми з гори надати. Пр.

в функції:	для вартости m :	буде $x =$
$C_0 + mt$	$C_0 k$	$C_0 \frac{kt}{1!}$
$C_0 + mt^2$	$\frac{C_0 k^2}{2!}$	$C_0 \left[\frac{kt}{1!} - \frac{(kt)^2}{2!} \right]$
$C_0 + mt^3$	$\frac{C_0 k^3}{3!}$	$C_0 \left[\frac{kt}{1!} - \frac{(kt)^2}{2!} + \frac{(kt)^3}{3!} \right]$
.		
$C_0 + mt^n$	$\frac{(-1)^n C_0 k^n}{n!}$	$C_0 \left[\frac{kt}{1!} - \frac{(kt)^2}{2!} + \frac{(kt)^3}{3!} \dots \right.$
		$\left. \dots (-1)^{n+1} \frac{(kt)^n}{n!} \right]$

Послідня форма дає ся легко перепровадити для $n = \infty$ в $C_0[1 - e^{-kt}]$, що є ідентичне очевидно з інтегралом рівняння з одним сталим членом C_0 . Як поглянемо на вартість $m = \frac{(-1)^n C_0 k^n}{n!}$, в якій k є все істим дробом, а $n = \infty$, то очевидно $m = 0$; отже згідно із звичайним рівнянням нема тоді ніякої комплікації.

Наконець треба зазначити, що для більше, як одномолекулярних реакцій синхронічні зміни концентрацій спрощують не даючи ся обійти математичні труднощі. Для загальних рівнянь типу Riccati, які при тім повстають, не вдалося ще математика вислідити операцій, що велиби до їх інтегралів.

Про періодичні хемічні реакції.

НАПИСАВ

Др. Юліян Гірняк.

(Реферовано на засіданню мат.-прир.-лїк. секції дня 10. вересня 1908).

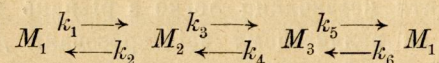
В отсій розвідці хочу звернути увагу на одну консеквенцію, що дає ся випровадити незвичайно легко з рівнянь хемічної кінетики. Приглядаючи ся величезному заінтересованю для питань сеї области фізикальної хемії, треба сконстатувати, що праці ідуть виключно в напрямі експериментальнім, та що досліди ведені дорогою математичної аналізи*) являють ся в літературі майже виїмково. Зіставляючи до того прямо чи посередно, а досить часто виражувані олінії про сумнівну вартість математичної аналізи в хемії, приходить ся мені не дивувати, що на деякі питання можуть розповсюднювати ся цілком хибні погляди, хоч простий і легкий рахунок може річ неоспоримо вияснити. Маю тут на думці факт, що на однім, недавно опублікованім місці, періодичність хемічного процесу уважає ся характеристичним знаменем каталізи. Як рахунком низше викажу, періодичність може виступати при процесах, в яких зовсім нема каталізи, значить, вона не стоїть в ніякій причинній звязи з каталізою, хоч і при сій послідній можна таке явище обсервувати.

*) R. Wegscheider — Chemische Kinetik homogener Systeme — Monatshefte für Chemie. B. XXI. 1900. стр. 693.

Про те, о скільки до тепер періодичні реакції експериментально висліджено, маю поки що дуже скупі та уривкові відомости, не можучи під хвилю улєкшити собі доступу до потрібних жерел відносної літератури. Праця проф. Dr. W. Ostwalda над розпусканем хрому мінеральними квасами, що давала періодичну шкідливість тогож, радше фізикального процесу, не підходить під рахунок того рода, який низше подаю.

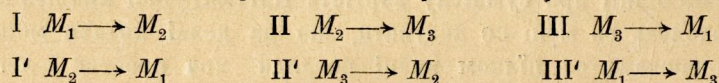
Не вдаючи ся в передчасні здогади, яке значінє можуть мати такі реакції чи то для самої хемічної динаміки, чи в приміненю до поясненя якого субтельнійшого процесу в природі, постараю ся на однім теоретичнім примірі виказати, що вони в деяких случаях не то можуть, але мусягь виступити, при чім можливість таких случаїв є зовсім необмежена.

Возьмім оден, загально вже звісний примір. Проф. R. Wegscheider студиював звязь, яка заходить між сталими шкідливістями реакцій а сталими хемічної рівноваги. В своїй праці*) обговорює між иньшими проблем трох материй тай подає рівняня реакції між трома ізомерами. Розходить ся йому в тім случаю о одномолекулярні реакції, які в значній мірі улєкшують рахунок. Реакція іде там ві всіх можливих комбінациях відворотно. Субстанція M_1 переходить на M_2 , а M_2 на M_1 , M_2 на M_3 , а M_3 на M_2 , M_3 на M_1 , а M_1 на M_3 . Зн. сумарична переміна



складає ся аж з шістьох фаз реакції, або з шістьох поодиноких складових процесів. Кождий з них має свою питому та окрему шкідливість, яку зазначає ся відповідним фактором $k_1, k_2, k_3, k_4, k_5, k_6$.

Означім тії фази римськими цифрами слїдуючим способом:



Вихідні (вступні) концентрації трох ізомерів M_1, M_2, M_3 означім A_1, A_2, A_3 . Зменшенє тих концентрацій по часі t нехай буде: ξ_1, ξ_2, ξ_3 . Поодинокі шкідливісти реакцій означім по порядку:

	I	I'	II	II'	III	III'
	$\frac{dx}{dt}$	$\frac{dy}{dt}$	$\frac{dz}{dt}$	$\frac{du}{dt}$	$\frac{dv}{dt}$	$\frac{dw}{dt}$
а підписуючи для евіденції відповідні фактори, одержуємо:	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5	k_6

*) Über simultane Gleichgewichte etc. — Monatshefte für Chemie — B. XXII. 1901. стор. 860.

На основі закону активності мас шкідливості є рівні:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A_1 - \xi_1), \quad \frac{dy}{dt} = k_2 (A_2 - \xi_2), \quad \frac{dz}{dt} = k_3 (A_2 - \xi_2)$$

$$\frac{du}{dt} = k_4 (A_3 - \xi_3), \quad \frac{dv}{dt} = k_5 (A_3 - \xi_3), \quad \frac{dw}{dt} = k_6 (A_1 - \xi_1)$$

З близшого розгляненя тих рівнянь легко вивести слїдуючі шкідливості зменшуваня поодиноких концентрацій:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\xi_1}{dt} &= k_1 (A_1 - \xi_1) - k_2 (A_2 - \xi_2) - k_5 (A_3 - \xi_3) + k_6 (A_1 - \xi_1) \\ \frac{d\xi_2}{dt} &= -k_1 (A_1 - \xi_1) + k_2 (A_2 - \xi_2) + k_3 (A_2 - \xi_2) - k_4 (A_3 - \xi_3) \\ \frac{d\xi_3}{dt} &= -k_3 (A_2 - \xi_2) + k_4 (A_3 - \xi_3) + k_5 (A_3 - \xi_3) - k_6 (A_1 - \xi_1) \end{aligned} \right\} \dots (A)$$

Ої послїдні рівняня одержує ся впрочім з рівнянь гильотропових іруп, в які можна формулювати реакції за Ostwald-ом*). Закон захованя маси виражає ся ту реляцією: $\xi_1 + \xi_2 + \xi_3 = 0$, з чого

виходить також $\frac{d\xi_1}{dt} + \frac{d\xi_2}{dt} + \frac{d\xi_3}{dt} = 0$. Послїдну звязь дає справді систем рівнянь (A). Інтеграція того систему дає такий результат:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1 &= \frac{1}{\lambda' - \lambda''} \left[\frac{\lambda'' T'}{\vartheta'} (e^{-\vartheta' t} - 1) - \frac{\lambda' T''}{\vartheta''} (e^{-\vartheta'' t} - 1) \right] \\ \xi_2 &= \frac{1}{\lambda' - \lambda''} \left[-\frac{T'}{\vartheta'} (e^{-\vartheta' t} - 1) + \frac{T''}{\vartheta''} (e^{-\vartheta'' t} - 1) \right] \\ \xi_3 &= \frac{1}{\lambda' - \lambda''} \left[-(\lambda'' - 1) \frac{T'}{\vartheta'} (e^{-\vartheta' t} - 1) + (\lambda' - 1) \frac{T''}{\vartheta''} (e^{-\vartheta'' t} - 1) \right] \end{aligned} \right\} \dots (B)$$

в якім впроваджено слїдуючі скороченя:

$$T_1 = (k_1 + k_6) A_1 - k_2 A_2 - k_5 A_3, \quad S_1 = k_1 + k_5 + k_6, \quad T' = T_1 + \lambda' T_2$$

$$T_2 = -k_1 A_1 + (k_2 + k_3) A_2 - k_4 A_3, \quad S_2 = k_2 + k_3 + k_4, \quad T'' = T_1 + \lambda'' T_2$$

$$\vartheta' = \frac{S_1 + S_2}{2} + \sqrt{\frac{(S_1 - S_2)^2}{4} + (k_1 - k_4)(k_2 - k_5)}, \quad \lambda' = \frac{k_2 - k_5}{S_2 - \vartheta'}$$

$$\vartheta'' = \frac{S_1 + S_2}{2} - \sqrt{\frac{(S_1 - S_2)^2}{4} + (k_1 - k_4)(k_2 - k_5)}, \quad \lambda'' = \frac{k_2 - k_5}{S_2 - \vartheta''}$$

*) Гл. Wegscheider — Ibid.

Хоч рівняння (B) виглядають на досить скомпліковані, все-ж таки рахунок не займає много часу, а характер процесу, що є сформульований малюючою в часі експоненціальною функцією є такий, що зовсім не відбігає від дотеперішних типових розв'язок проблемів хемічної динаміки. Проф. Wegscheider слідив передовсім рівновагу, до якої стремить такий систем. В самий процес, себ то в спосіб наближування ся до стану рівноваги не мав приводу ближше входити, тому й не перевів близької дискусії своїх рівнянь (B).

Вони однак належать случайно до сих, які під одним услівем представляють не що инше, як чисто періодичні реакції, зі щораз меншими або зникаючими амплітудами. Тому публікуючи отсю нотатку, вперед нїм зберу більше материялу, ужию для переведення рахунку висше поданих, а пригідних для моєї цілі, рівнянь.

Пригляньмо ся іменно, чи систем інтегральних рівнянь (B) дає ся фізично інтерпретувати в случаю, як заходить нерівність:

$$\frac{(S_1 - S_2)^2}{4} + (k_1 - k_4)(k_2 - k_5) < 0. \quad (C).$$

Положїм пр. такі вартости на поодинокі k :

$$k_1 = 1, k_2 = 20, k_3 = 2, k_4 = 30, k_5 = 1, k_6 = 20;$$

По вирахованю одержуємо:

$$\frac{(k_1 + k_5 + k_6 - k_2 - k_3 - k_4)^2}{4} + (k_1 - k_4)(k_2 - k_5) = -326.$$

Услїве (C) може бодай чи не так само легко зайти, як услїве противне, де лїва сторона нерівности є більша від зєра. Тому менї здає ся, що дотеперішні дискутованя послїднього случаю не мають зовсім якогось, хочби лиш першєнства над попередним (C), який саме хочу ближше розглянути, тим більше, що нема поки що раціональної причини єго відкидувати.

Положїм вперед коротше знакованє:

$$\frac{S_1 + S_2}{2} = a, \quad k_2 - k_5 = k, \quad S_2 = S, \text{ а абсолютну нумеричну вартість:}$$

$$\sqrt{\frac{(S_1 - S_2)^2}{4} + (k_1 - k_4)(k_2 - k_5)} \text{ значїм самим } b.$$

Вставляючи сї значки в висше наведені скорочєня (стор. 3) одержуємо:

$$\vartheta' = a + bi, \quad \lambda' = \frac{k}{S - (a + bi)}, \quad \lambda' - \lambda'' = \frac{2kbi}{(S - a)^2 + b^2}$$

$$\vartheta'' = a - bi, \quad \lambda'' = \frac{k}{S - (a - bi)}, \quad \text{при чїм } i = \sqrt{-1}.$$

Приступїм до обчисленя інтегралів ξ_1, ξ_2, ξ_4 . Маємо тут очевидно:

$$T' = T_1 + \frac{k}{S - a - bi} T_2 = \frac{T_1 S + k T_2 - T_1 a - T_1 bi}{(S - a) - bi}, \text{ або скорочуючи дальше:}$$

$T_1 S + k T_2 - T_1 a = \alpha, \quad S - a = \alpha', \quad T_1 b = \beta$, замість попередного вираженя:

$$T' = \frac{\alpha - \beta i}{\alpha' - bi}, \text{ і зовсім анальоґічно:}$$

$$T'' = \frac{\alpha + \beta i}{\alpha' + bi}.$$

Обчисляймо дальше вартости $\frac{T'}{\vartheta'}$ і $\frac{T''}{\vartheta''}$. Перша з них:

$$\frac{T'}{\vartheta'} = \frac{\alpha - \beta i}{(\alpha' - bi)(a + bi)} = \frac{\alpha - \beta i}{\alpha' a - abi + \alpha' bi - b^2 i^2} = \frac{\alpha - \beta i}{(\alpha' a + b^2) + (\alpha' b - ab)i} \text{ дає}$$

по означєню: $(\alpha' a + b^2) = \alpha'', \quad \alpha' b - ab = \beta'$, вартість: $\frac{\alpha - \beta i}{\alpha'' + \beta' i}$, а друга

так само $\frac{T''}{\vartheta''} = \frac{\alpha + \beta i}{\alpha'' - \beta' i}$, з чого знов легко вирахувати:

$$\frac{T'}{\vartheta'} - \frac{T''}{\vartheta''} = -\frac{2(\alpha''\beta + \alpha\beta')i}{\alpha''^2 + \beta'^2}.$$

Поступаючи так дальше:

$$\frac{\lambda'' T'}{\vartheta'} = \frac{k}{\alpha' + bi} \cdot \frac{T'}{\vartheta'} = \frac{k}{(\alpha' + bi)} \cdot \frac{(\alpha - \beta i)}{(\alpha'' + \beta' i)}$$

дістанемо при рівночаснім скорочєню:

$$S' = \alpha' \alpha'' - b\beta', \quad S'' = \alpha' \beta' + b\alpha'',$$

$$\frac{\lambda'' T'}{\vartheta'} = \frac{k\alpha - k\beta i}{S' + S'' i}$$

і так само:

$$\frac{\lambda' T''}{\vartheta''} = \frac{k\alpha + k\beta i}{S' - S'' i}$$

Розглянемо тепер ближше експоненціальні вирази $e^{-\beta' t}$ і $e^{-\beta'' t}$. Вставляючи в них вартості на β' і β'' , приходимо по зазначенню:

$$e^{-\beta' t} \cos bt = \varphi$$

$$e^{-\beta'' t} \sin bt = \chi$$

до зовсім нових форм:

$$e^{-\beta' t} = e^{-(a+bi)t} = e^{-at-bti} = e^{-at} (\cos bt - i \sin bt) = \varphi - i\chi$$

$$e^{-\beta'' t} = e^{-(a-bi)t} = e^{-at+bt i} = e^{-at} (\cos bt + i \sin bt) = \varphi + i\chi.$$

Користаючись з них обчислимо тепер слідуюче вираження:

$$\frac{T''}{\beta''} e^{-\beta'' t} - \frac{T'}{\beta'} e^{-\beta' t} = \frac{\alpha + \beta i}{\alpha'' - \beta' i} (\varphi + i\chi) - \frac{\alpha - \beta i}{\alpha'' - \beta' i} (\varphi - i\chi).$$

Спробувавши до спільного знаменника $\alpha''^2 + \beta'^2$ дістанемо на чисельник вартість:

$$\begin{aligned} & \alpha\alpha''\varphi + \beta\alpha''\varphi i + \alpha''\alpha\chi i + \alpha''\beta\chi i^2 + \alpha\beta'\varphi i + \beta\beta'\varphi i^2 + \alpha\beta'\chi i^2 + \beta\beta'\chi i^3 - \\ & - \alpha\alpha''\varphi + \beta\alpha''\varphi i + \alpha''\alpha\chi i - \alpha''\beta\chi i^2 + \alpha\beta'\varphi i - \beta\beta'\varphi i^2 - \alpha\beta'\chi i^2 + \beta\beta'\chi i^3 = \\ & = 2i[(\beta\alpha'' + \alpha\beta')\varphi + (\alpha\alpha'' - \beta\beta')\chi], \end{aligned}$$

так що в результаті буде:

$$\frac{T''}{\beta''} e^{-\beta'' t} - \frac{T'}{\beta'} e^{-\beta' t} = 2i \frac{(\beta\alpha'' + \alpha\beta')\varphi + (\alpha\alpha'' - \beta\beta')\chi}{\alpha''^2 + \beta'^2}$$

Поступаючи аналогічно обчислимо легко також:

$$\frac{\lambda'' T''}{\beta''} e^{-\beta'' t} - \frac{\lambda' T'}{\beta'} e^{-\beta' t} = -2ki \frac{(\beta S' + \alpha S'')\varphi + (\alpha S' - \beta S'')\chi}{S'^2 + S''^2}$$

$$\frac{\lambda' T''}{\beta''} - \frac{\lambda'' T'}{\beta'} = \frac{2ki}{S'^2 + S''^2} (\beta S' + \alpha S'').$$

Обчисливши таким способом всі складові члени систему інтегральних рівнянь (B), можемо тепер легко написати рівняння, що виражають зміни поодиноких ξ_1 , ξ_2 , ξ_3 в часі, а іменно:

$$\left. \begin{aligned} \xi_1 &= \frac{(S-a)^2 + b^2}{b} \cdot \frac{1}{S'^2 + S''^2} \left[(\beta S' + \alpha S'')(1-\varphi) - (\alpha S' - \beta S'')\chi \right] \\ \xi_2 &= \frac{(S-a)^2 + b^2}{k \cdot b} \cdot \frac{1}{\alpha''^2 + \beta'^2} \left[(\beta\alpha'' + \alpha\beta')(\varphi-1) + (\alpha\alpha'' - \beta\beta')\chi \right] \\ \xi_3 &= \frac{(S-a)^2 + b^2}{b} \left\{ \frac{1}{S'^2 + S''^2} \left[(\beta S' + \alpha S'')(\varphi-1) + (\alpha S' - \beta S'')\chi \right] + \right. \\ & \quad \left. + \frac{1}{k} \cdot \frac{1}{(\alpha''^2 + \beta'^2)} \left[(\beta\alpha'' + \alpha\beta')(1-\varphi) - (\alpha\alpha'' - \beta\beta')\chi \right] \right\} \end{aligned} \right\} (B')$$

Порівнюючи сю нову форму (B') систему інтегральних рівнянь з формою (B) відразу додаємо, що всі зложені (мнимі) числа, зазначені в (B) буквами λ' , λ'' , T' , T'' , β' , β'' відповідали, а лишилися самі дійсні чинники:

$$(S-a)^2 + b^2, S'^2 + S''^2, k, \alpha''^2 + \beta'^2, \beta S' + \alpha S'', \alpha S' - \beta S'', \beta\alpha'' + \alpha\beta', \alpha\alpha'' - \beta\beta'.$$

Експоненціальні члени $e^{-\beta' t}$ і $e^{-\beta'' t}$ перейшли на періодичні функції $e^{-at} \cos bt$ і $e^{-at} \sin bt$. В виду того інтеграли ξ_1 , ξ_2 і ξ_3 стали і при умові (C) (стор. 4) придатними для фізичної інтерпретації, а інтеграли (B') представляють в тім случаю не що инше, як залежність поодиноких змін концентрацій від часу, виражену одною з періодичних т. є. гоніометричною функцією.

Возьмим для вигіднішого перегляду який чисельний примір. Положимо пр. $k_1=1$, $k_2=601$, $k_3=1$, $k_4=501$, $k_5=1$, $k_6=2195.426$. Тоді $a=1650.713$, а $b=1$. Вибіримо ще $A_1=1.3684$, $A_2=5$, $A_3=0.0001$, розуміючи тут такі одиниці, що розчин, маючи в собі $A_1+A_2+A_3$, не перестає бути рідким. Виконавши досить довге рахування одержуємо наконєць:

$$\xi_1 = 0.6636 - 0.6636 e^{-1650t} (\cos t + 1.647 \sin t)$$

$$\xi_2 = 2.428 - 2.428 e^{-1650t} (\cos t + 410 \sin t)$$

$$\begin{aligned} \xi_3 &= -3.0916 + 0.6636 e^{-1650t} (\cos t + 1.647 \sin t) + \\ & \quad + 2.428 e^{-1650t} (\cos t + 410 \sin t). \end{aligned}$$

З форми тих рівнянь виходить передовсім:

a) $\xi_1 + \xi_2 + \xi_3 = 0$, що мусить бути заховане.

b) в часі $t=0$, маємо $\xi_1=\xi_2=\xi_3=0$, т. зн. концентрації не зменьшують ся о ніяку вартість, тільки спочивають моментально на вихідних поземах A_1 , A_2 , A_3 .

c) в часі $t=\infty$ субстанція M_1 спадає з початкової висоти 1.3684 на вартість 0.7048, M_2 з 5 на 2.572, а M_3 підноситься з 0.0001 на висоту 3.0917.

Той чисельний примір дає лиш значне пересуненє концентрацій, зате з причини незвичайно високої вартості (1650) виложника експоненціалу e^{-at} , екскурсії чи періодичні вагання моментального складу цілого систему є від першого періода так сильно здепримовані, що пр. експериментально не можнаби їх вислідити. Як дуже

легко дальше вирахувати, перше з початку відхилене, яке представляє zarazом максимальну екскурзію, має відразу вартість близьку складу при $t=\infty$. То нас зовсім не дивує, як зважимо, що тут заходять реляції:

$$\vartheta' = 1650 + \sqrt{-1}$$

$$\vartheta'' = 1650 - \sqrt{-1}$$

в яких вартість b лиш о одиницю ріжнить ся від зера. Чим більше буде вартість b зростати, тим періоди будуть виразнійші і тим довше будуть удержувати ся в границях приступних для аналітичного спостереження.

Видимо також відразу, що в виду реляції $a = \frac{S_1 + S_2}{2} =$
 $= \frac{k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6}{2}$ гармонійні т. є безперестанні періодичні

зміни складу систему є абсолютно виключені, бо a булоби лиш тоді $= 0$, якби всі k були $= 0$, що булоби ідентичне з браком всякої реакції.

Рекапітулюючи річ, мусимо завважати, що найзагальнійші рівняня хемічної динаміки, які доси будьто на основі сформуловань експериментальних дослідів, будьто з теоретичних розважувань приведено до дискусії, представляли виключно аперіодичні процеси. Як бачимо, розв'язок, в яких можуть виступати зложені (мнимі) фактори, не треба поминати, не зробивши передше проби, чи вони через відповідну рахункову трансформацію випадково з рівнянь не повипадають.

Про се, щоби вже наперед, на основі відповідно скомбінованих реакцій, предвиджувати можливість періодичних процесів, здає ся мені, не ма виглядів і великої потреби вдавати ся в загальні пошукування. Тому я обмежаю са, поки що, на дискусії одного, висше поданого, а довільно вибраного приміру.