

Лекция 8

Установление стационарного состояния в реакторе идеального смешения.

Рассмотрим, как меняются концентрации продукта $[B]$ в реакторе идеального смешения, где происходит необратимая реакция первого порядка.

$$a) \frac{d[B]}{dt} SL = (k_1[A]) SL - [B]v_A S;$$

$$b) \frac{d[B]}{dt} = (k_1 \{[A]_0 - [B]\}) - [B] \frac{1}{\tau}$$

$$c) \frac{d[B]}{dt} = k_1[A]_0 - \left(\left\{ k_1 + \frac{1}{\tau} \right\} [B] \right)$$

$$d) \ln \left(\frac{k_1[A]_0 - [B]}{k_1 + \frac{1}{\tau}} \right) - \ln \left(\frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_{-1} + \frac{1}{\tau}} \right) = - \left\{ k_1 + \frac{1}{\tau} \right\} t \quad (1)$$

$$e) [B] = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + \frac{1}{\tau}} \left(1 - e^{-\left(k_1 + \frac{1}{\tau}\right)t} \right)$$

Уравнение (1e) показывает, что с течением времени концентрация $[B]$ в реакторе выйдет на стационарное значение

$$[B]_{cm} = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + \frac{1}{\tau}} \quad (2)$$

Линейный анализ устойчивости стационарного состояния.

На примере необратимой реакции первого порядка в реакторе идеального смешения обсудим вопрос об устойчивости стационарного состояния. Пусть в реакторе достигнуты стационарные концентрации $[B]_{ст}$ и $[A]_{ст}$. Затем условие стационарности нарушается, в систему вводится небольшое количество вещества B , и его концентрация увеличивается на

[b]. Посмотрим, как будет после этого меняться со временем концентрация В в нашем реакторе:

$$\begin{aligned}
 a) & [B] \rightarrow [B]_{cm} + [b] \\
 b) & \frac{d[B]_{cm}}{dt} = k_1\{[A]_0 - [B]_{cm}\} - \frac{1}{\tau}[B]_{cm} = 0 \\
 c) & \frac{d\{[B]_{cm} + [b]\}}{dt} = k_1\{[A]_0 - [B]_{cm}\} - \frac{1}{\tau}[B]_{cm} - \left(k_1 + \frac{1}{\tau}\right)[b] \\
 d) & \frac{d[b]}{dt} = -\left(\frac{1}{\tau} + k_1\right)[b] \\
 e) & [b](t) = [b](t=0) \times e^{-\left(k_1 + \frac{1}{\tau}\right)t}; \\
 & [b](t) \rightarrow 0, \quad t \rightarrow \infty
 \end{aligned} \tag{3}$$

Соотношение (3e) показывает, что с течением времени наша система вернется в исходное стационарное состояние с концентрацией $[B]_{ст}$. «Возмущение» $[b]$ исчезнет за счет кинетических процессов, протекающих в системе. Стационарное состояние в реакторе идеального смешения, описываемое уравнением (2) – устойчиво. Бывают, однако, и неустойчивые стационарные состояния.

Рассмотрим задачу об определении устойчивости стационарного состояния в более общем виде.

Пусть в открытой системе скорость изменения концентрации промежуточного продукта описывается уравнением

$$\frac{d[B]}{dt} = Z([B]) \tag{4}$$

$Z([B])$ – это некоторая функция от концентрации В. Например, в реакторе идеального смешения такой функцией является выражение в правой части (1b).

В стационарном состоянии получаем

$$\frac{d[B]_{cm}}{dt} = Z([B]_{cm}) = 0 \tag{5}$$

Рассмотрим состояние, в котором концентрация B отличается от стационарной на небольшую величину $[b]$:

$$\frac{d\{[B]_{cm} + [b]\}}{dt} = Z([B]_{cm} + [b]) \approx Z([B]_{cm}) + \left(\frac{dZ}{d[B]}\right)_{cm} [b] \quad (6)$$

В правой части уравнения мы разложили функцию Z в ряд Тейлора и ограничились первыми двумя слагаемыми ряда, поскольку $[b]$ мало. Сравниваем (4) и (5) и получаем

$$\frac{d\{[b]\}}{dt} = \left(\frac{dZ}{d[B]}\right)_{cm} [b] \quad (7)$$

Решением уравнения (6) будет функция

$$[b](t) = [b]_0 e^{\left(\frac{dZ}{d[B]}\right)_{cm} t} \quad (8)$$

Если производная в показателе степени экспоненты отрицательна, функция $[b](t)$ со временем обратится в ноль, т.е. стационарное состояние будет устойчивым. Наоборот, если производная положительна, $[b](t) \rightarrow \infty$ при $t \rightarrow \infty$, и стационарное состояние является неустойчивым (см. рис.1). Уравнения (4)-(8) – простой пример линейного анализа устойчивости стационарного состояния. В более сложных случаях функция Z будет зависеть от концентраций нескольких промежуточных продуктов, для анализа нужно будет использовать частные производные и т.д. «Линейность» означает, что в уравнении (5) мы пренебрегаем уже третьим слагаемым в ряду Тейлора (см. выше). Оно будет содержать квадрат $[b]$, т.е. будет нелинейным. Если использовать уравнения (5) и (6) для анализа стационарного состояния в реакторе идеального смешения, то уравнение (7) будет иметь вид (2e).

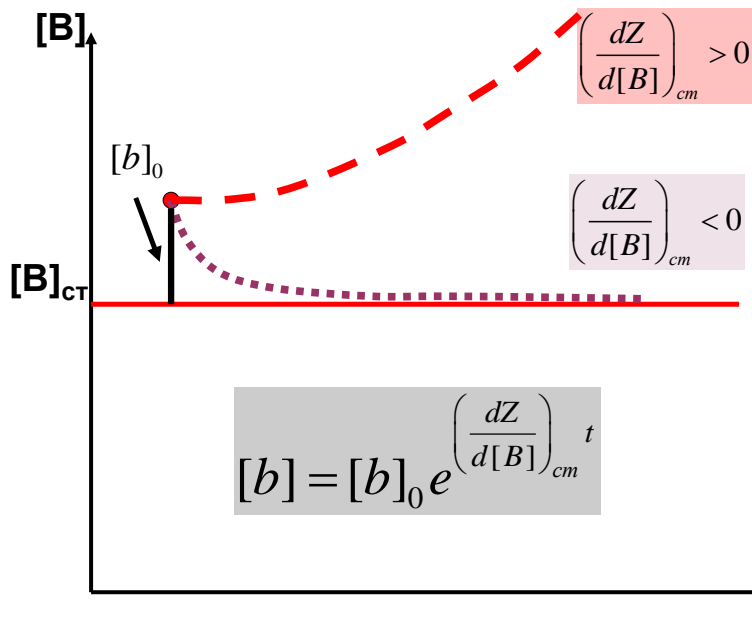


Рис. 1. Вид зависимости $[b](t)$ для устойчивого (коричневые точки) и неустойчивого (красный пунктир) стационарных состояний. Устойчивость определяется знаком производной $\left(\frac{dZ}{d[B]}\right)_{cm}$.

Устойчивое и неустойчивое стационарные состояния. Переход из одного стационарного состояния в другое. Точки бифуркации.

В качестве примера рассмотрим открытую систему вдали от состояния равновесия. Пусть химические превращения промежуточного продукта X в нашей системе описываются уравнениями:



Концентрация реагента A в открытой системе поддерживается постоянной. Удаленность от равновесия позволяет пренебречь обратными реакциями.

Условие стационарности для промежуточного продукта записывается как

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A][X] - k_2[X] - k_3[X]^3 = 0
 \tag{10}$$

Как видим, стационарная концентрация промежуточного продукта определяется решением неполного кубического уравнения в правой части (10). Введем параметр R

$$R = k_1[A] - k_2$$

и перепишем уравнение (9)

$$\frac{d[X]}{dt} = R[X] - k_3[X]^3 = 0 \quad (11)$$

Параметр R можно менять, изменяя концентрацию $[A]$ в системе. Полагаем, что $[A]$ не зависит от времени, но устанавливается на заданном уровне. Это – внешний управляющий параметр.

Какие стационарные значения концентрации возможны? Если $R < 0$, возможно единственное, тривиальное решение:

$$R < 0; \quad [X]_{cm} = 0 \quad (12)$$

Концентрация промежуточного продукта в этом случае должна быть нулевой (с точки зрения химика – это бессмыслица, пример формальный!).

Если $R > 0$ возможны три стационарных состояния:

$$R > 0; \quad [X]_{cm} = 0; \quad [X]_{cm} = \pm \sqrt{\frac{R}{k_3}} \quad (13)$$

Состояние с отрицательным значением квадратного корня бессмысленно с точки зрения химии. Однако, мы продолжим пока его рассматривать, как возможное.

Точка $R = 0$ - переходная, левее на оси R существует одно стационарное значение, правее – три (см. рис. 2).

Проведем анализ устойчивости стационарных состояний с помощью соотношения (7) и (8).

$$Z = R[X] - k_3[X]^3; \quad \left(\frac{dZ}{d[X]} \right)_{cm} = R - 3k_3[X]_{cm}^2 \quad (14)$$

Для стационарного состояния с $[X]_{ст.} = 0$ получаем

$$[X]_{cm} = 0; \quad \left(\frac{dZ}{d[X]} \right)_{cm} = R \quad (15)$$

Это состояние существует и при положительных, и при отрицательных значениях R . Оно устойчиво при $R < 0$ и неустойчиво при $R > 0$. При $R = 0$ это стационарное состояние теряет устойчивость.

Стационарные состояния с $[X]_{cm} = \pm \sqrt{\frac{R}{k_3}}$ существуют только при $R > 0$. Их устойчивость определяется соотношением

$$[X]_{cm} = \pm \sqrt{\frac{R}{k_3}}; \quad \left(\frac{dZ}{d[X]} \right)_{cm} = R - 3k_3 \frac{R}{k_3} = -2R < 0 \quad (16)$$

Оба стационарных состояния устойчивы.

Таким образом, при значении параметра $R = 0$, происходят два события:

- 1) У системы появляются два новых устойчивых стационарных состояния с

$$[X]_{cm} = \pm \sqrt{\frac{R}{k_3}}.$$

- 2) Уже существовавшее устойчивое стационарное состояние с $[X]_{cm} = 0$ теряет свою устойчивость.

Точка с $R = 0$ называется *точкой бифуркации* системы.

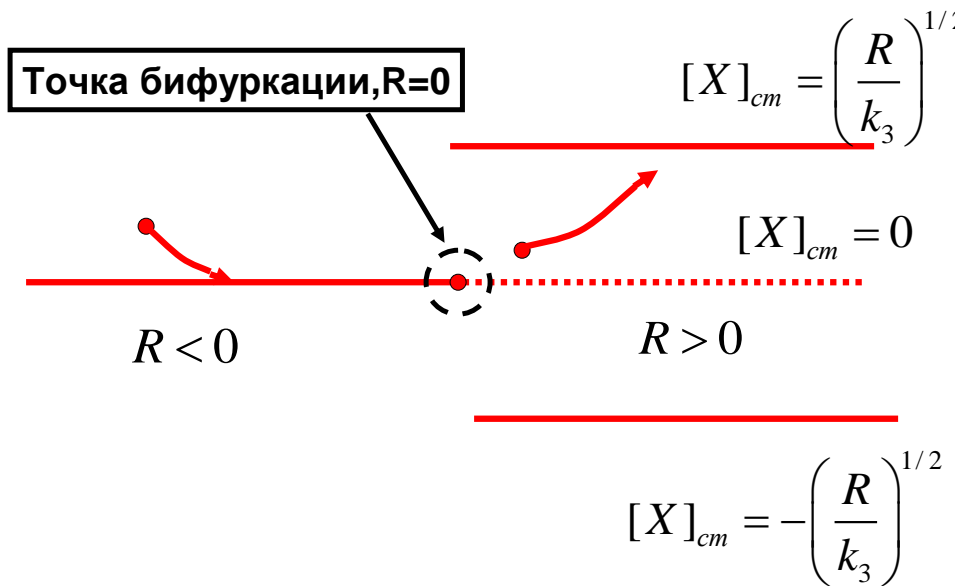


Рис. 2. Система с тремя стационарными состояниями и точкой бифуркации. Стрелками показана эволюция системы в стационарном состоянии с $[X]_{ст}=0$ по разные стороны от точки бифуркации.

В точке бифуркации поведение системы меняется и начинает подчиняться новым законам. Если при $R < 0$ состояние с $[X]_{cm} = 0$ было устойчивым, и система «гасила» любые флуктуации концентрации, то при $R > 0$ минимальное случайное воздействие заставляет её покинуть состояние с $[X]_{cm} = 0$ и постепенно переместиться в одно из новых устойчивых

стационарных состояний с $[X]_{cm} = \pm \sqrt{\frac{R}{k_3}}$. Перемещение в новое стационарное

состояние будет описываться кинетическими уравнениями, соответствующими схеме (8). Какое из двух новых стационарных состояний выберет для себя система? Это определяется направлением первичной *случайной* флуктуации.

Поняв это, мы можем забыть о нелепом стационарном состоянии с $[X]_{cm} = -\sqrt{\frac{R}{k_3}} < 0$,

и говорить в нашем примере лишь о состоянии $[X]_{cm} = +\sqrt{\frac{R}{k_3}}$.

Рассуждение об эволюции системы вблизи точек бифуркации очень популярно в различных областях науки, включая и гуманитарные.

Открытая система вдали от равновесия, обладающая набором стационарных состояний и точек бифуркации является примером *диссипативной структуры*. Согласно определению И.Р. Пригожина, диссипативная структура – это пространственно- временное образование в неравновесной системе.

Открытая система в стационарном состоянии постоянно производит энтропию и понижает (рассеивает, *диссипирует*) за счет этого свою энергию Гиббса, однако эти производство и понижение компенсируются за счет обмена веществом с окружающей средой. Полная энтропия и энергия Гиббса системы «искусственно» поддерживаются постоянными. Система (диссипативная структура) не может двигаться к состоянию равновесия. В нашем примере поддерживаются на постоянном уровне концентрации **A** и **B**.

Разделение оптических изомеров. Схема Франка.

Диссипативная структура, называемая схемой Франка, может в принципе объяснять механизм появления неравных концентраций энантиомеров в природе. Известно, что существуют **L** и **D** - изомеры. У них разная хиральность:

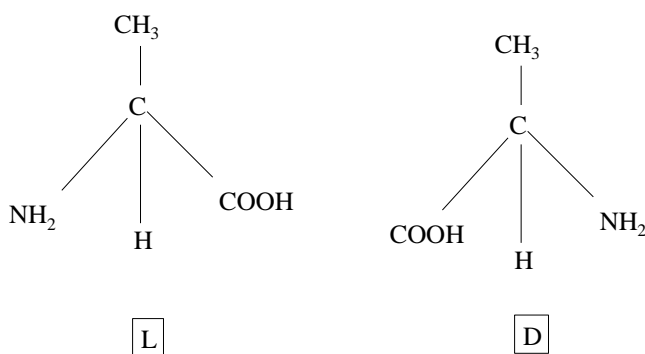


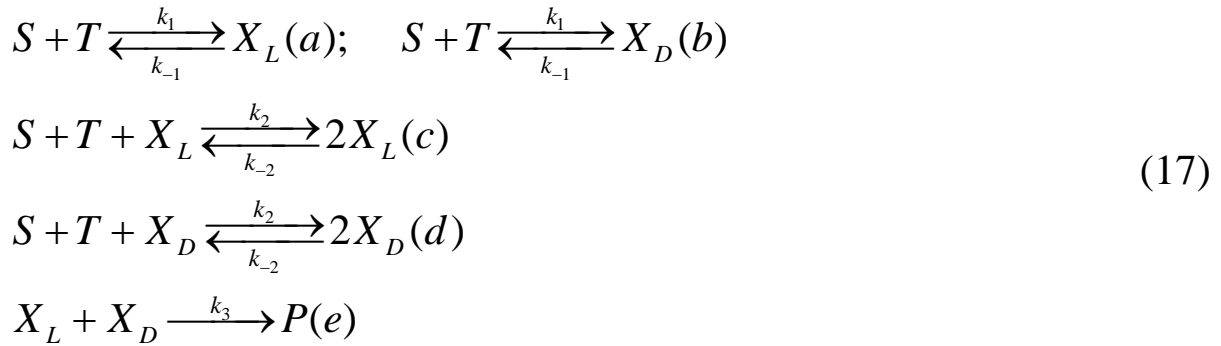
Рис. 3 Энантиомеры аланина.

В природе существует загадочное разделение энантиомеров: в жизнедеятельности участвуют только **L** изомеры. В ДНК входят только **D** - молекулы.

Химически энантиомеры тождественны. Константа равновесия их взаимного превращения, практически, равна единице. В закрытой системе мы приходим к равновесию, где концентрации **L** и **D** равны. Это – рацемическая смесь, рацемат.

В открытой неравновесной системе могут существовать стационарные состояния с разными концентрациями правого и левого изомеров.

Запишем такую схему:



Константы скорости в реакциях (a) и (b) и (c), (d) одинаковы. S и T - ахиральные молекулы. Их концентрации в открытой системе поддерживаются постоянными.

Для стационарных концентраций L и D можно записать:

$$\frac{d[X_L]}{dt} = k_1[S][T] - k_{-1}[X_L] + k_2[S][T][X_L] - k_{-2}[X_L]^2 - k_3[X_L][X_D] = 0 \tag{18}$$

$$\frac{d[X_D]}{dt} = k_1[S][T] - k_{-1}[X_D] + k_2[S][T][X_D] - k_{-2}[X_D]^2 - k_3[X_L][X_D] = 0 \tag{19}$$

Уравнения (17) и (18) выглядят одинаково. Однако, в схеме Франка возможно существование стационарных состояний с неравными концентрациями оптических изомеров.

Выполним простые арифметические операции. Разделим правую и левую часть уравнений (18) и (19) пополам, а затем сложим два уравнения и вычтем (19) из (18). Получим, уравнения (20a), результат вычитания, и (20b) – результат сложения:

$$\begin{aligned}
 (a) \quad \frac{d\alpha}{dt} &= -k_{-1}\alpha + k_2\lambda\alpha - 2k_{-2}\alpha\beta = 0 \\
 (b) \quad \frac{d\beta}{dt} &= k_1\lambda - k_{-1}\beta + k_2\lambda\beta - k_{-2}(\alpha^2 + \beta^2) - k_3(\beta^2 - \alpha^2) = 0
 \end{aligned} \tag{20}$$

В уравнениях (20a) и (20) использованы следующие обозначения:

$$\lambda = [S][T]; \quad \alpha = \frac{[X_L] - [X_D]}{2}; \quad \beta = \frac{[X_L] + [X_D]}{2}$$

Посмотрим на уравнение (20a). Оно определяет разность концентрации изомеров L и D. Каковы возможные стационарные значения α ? Очевидно, что правая часть уравнения (20a)

будет равняться нулю при $\alpha_{\text{ст}} = 0$. Это тривиальное решение. В таком стационарном состоянии концентрации энантиомеров равны. Однако, есть и другие стационарные состояния, где $\alpha_{\text{ст}}$ нулю не равна:

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= 0 \\ k_{-1} + k_2\lambda - 2k_{-2}\beta &= 0 \\ \alpha_{\text{ст}} &\neq 0 \end{aligned} \tag{21}$$

Уравнения (20) могут дать три возможных стационарных значения «альфа» из которых два – ненулевые. При изменении параметра «лямбда» система достигает точки бифуркации. Возникают устойчивые стационарные состояния с $\alpha_{\text{ст}} \neq 0$. Одновременно, стационарное состояние с $\alpha_{\text{ст}} = 0$ становится неустойчивым (см. Рис.4).

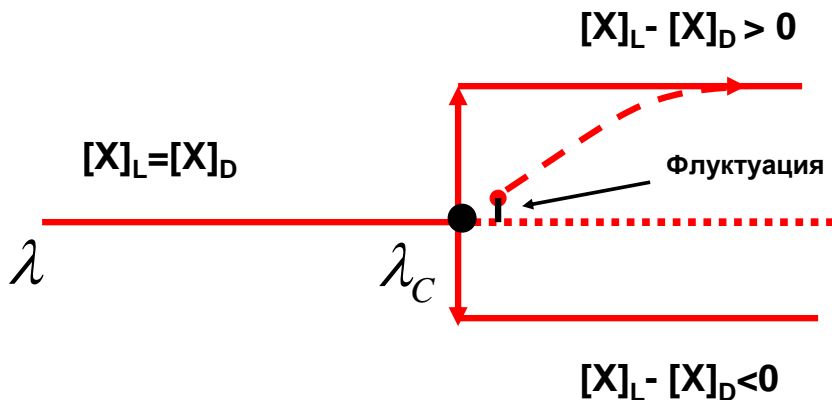


Рис. 4. Схема Франка. При $\lambda = \lambda_c$ наблюдается точка бифуркации.

В точке бифуркации стационарное состояние с равными концентрациями зеркальных изомеров становится неустойчивым, и малые отклонения по концентрации приводят к переходу в новые стационарные состояния со значительной разницей концентраций левого и правого изомеров!

Такая простая схема может привести к пространственному разделению энантиомеров в природе. Возможность её реализации не доказана, но важно понимать, как может работать подобный простой механизм.

Система Франка – пример диссипативной структуры. Профессор Пригожин подчеркивает, что подобная структура может быть более упорядоченной, чем равновесное состояние в той

же системе. Действительно, достижение равновесия в системе Франка приведет к беспорядочному перемешиванию энантиомеров. Наоборот, в стационарных состояниях вдали от равновесия возможно получения «чистых» фракций энантиомеров.

Колебательные реакции.

В колебательных реакциях концентрации некоторых участников (промежуточных продуктов!) изменяются во времени по периодическому закону. Периодических, незатухающих колебаний в закрытой системе быть не может. Это противоречило бы Второму закону. Однако, если система открыта, и концентрации реагентов и продуктов искусственно поддерживаются постоянными, то могут возникнуть периодические колебания концентраций промежуточных продуктов около стационарных значений.

Еще в тридцатые годы была известна кинетическая схема, которая приводит к колебательному изменению концентраций.

Схема Лотткя-Вольтерра включает в себя следующие реакции в открытой системе:



Концентрации A , B поддерживаются постоянными. Мы находимся вдали от равновесия, поэтому обратные реакции можно не включать в кинетическую схему. Система приходит в состояние, где для промежуточных продуктов X и Y выполняется условие стационарности.

$$(a) \quad d[X]/dt = k_1[A][X] - k_2[Y][X] = 0$$

$$(b) \quad d[Y]/dt = k_2[X][Y] - k_3[Y][B] = 0 \quad (23)$$

Уравнение (23a) даст условие стационарности для $[Y]$, (23b) – для $[X]$

$$(a) \quad [Y]_{ст} = k_1[A]/k_2$$

$$(b) \quad [X]_{ст} = k_3[B]/k_2 \quad (24)$$

Проведем линейный анализ устойчивости стационарного состояния (23). В этом случае мы должны записать по аналогии с уравнениями (3) и (6)

$$(a) \quad \frac{d[X]}{dt} = Z_1([X],[Y]); \quad \frac{d[x]}{dt} = \left(\frac{\partial Z_1}{\partial X}\right)_{cm} [x] + \left(\frac{\partial Z_1}{\partial Y}\right)_{cm} [y] \quad (25)$$

$$(b) \quad \frac{d[Y]}{dt} = Z_2([X],[Y]); \quad \frac{d[y]}{dt} = \left(\frac{\partial Z_2}{\partial X}\right)_{cm} [x] + \left(\frac{\partial Z_2}{\partial Y}\right)_{cm} [y]$$

Z_1 и Z_2 – это правые части уравнений (23) (a),(b). Посчитаем четыре частных производных в стационарном состоянии

$$\left(\frac{\partial Z_1}{\partial X}\right)_{cm} = k_1[A] - k_2[Y_{cm}] = 0, \quad \left(\frac{\partial Z_1}{\partial Y}\right)_{cm} = -k_2[X_{cm}] = -k_3[B] \quad (26)$$

$$\left(\frac{\partial Z_2}{\partial X}\right)_{cm} = k_2[Y_{cm}] = k_1[A], \quad \left(\frac{\partial Z_2}{\partial Y}\right)_{cm} = k_2[X_{cm}] - k_3[B] = 0$$

Имея под рукой частные производные, уравнения (25) можно упростить:

$$(a) \quad \frac{d[x]}{dt} = -k_3[B][y] \quad (27)$$

$$(b) \quad \frac{d[y]}{dt} = k_1[A][x]$$

Преобразуем систему (27)

$$(a) \frac{d^2[x]}{dt^2} = -k_3[B] \frac{d[y]}{dt} = -k_3[B]k_1[A][x]$$

$$\lambda = k_3[B]k_1[A] > 0, \quad (28)$$

$$(b) \frac{d^2[x]}{dt^2} + \lambda[x] = 0$$

Попробуем найти решение уравнения (28)(b) в виде $[x] = e^{lt}$. Тогда

$$l^2 e^{lt} + \lambda e^{lt} = 0; \quad l = (-\lambda)^{1/2}$$

По условию задачи $\lambda > 0$, $-\lambda < 0$, следовательно, l есть корень квадратный из отрицательного числа, т.е. число комплексное. Экспонента «в степени комплексное число» – это тригонометрическая функция. Простая подстановка показывает, что общее решение уравнения (28b) имеет вид

$$[x](t) = C_2 \sin(\lambda^{1/2} t) + C_1 \cos(\lambda^{1/2} t) \quad (29)$$

Подстановка $[x](t)$ из (29) в выражение (27а) позволяет определить $[y](t)$

$$[y](t) = -(C_2 \lambda^{1/2}/k_3[B]) \cos(\lambda^{1/2} t) + (C_1 \lambda^{1/2}/k_3[B]) \sin(\lambda^{1/2} t) \quad (30)$$

Начальные условия

$$t = 0, \quad [y](t=0) = [y]_0, \quad [x](t=0) = [x]_0$$

позволят определить константы:

$$C_1 = [x]_0 \text{ (из уравнения (29));}$$

$$C_2 = -[y]_0 * k_3[B] / (\lambda^{1/2}) = -[y]_0 * (k_3[B] / k_1[A])^{1/2} \text{ (из уравнения (30))}$$

Окончательно получаем:

$$[x](t) = -[y]_0 * (k_3[B] / k_1[A])^{1/2} \sin(\lambda^{1/2} t) + [x]_0 \cos(\lambda^{1/2} t)$$

$$[y](t) =$$

$$([y]_0 * (k_3[B] / k_1[A])^{1/2} / k_3[B] * \lambda^{1/2}) * \cos(\lambda^{1/2} t) + ([x]_0 \lambda^{1/2} / k_3[B]) \sin(\lambda^{1/2} t)$$

$$=$$

$$([y]_0 * \cos(\lambda^{1/2} t) + \{[x]_0 (k_1[A] / k_3[B])^{1/2}\} \sin(\lambda^{1/2} t)) \quad (31)$$

Итак, в нашей системе концентрации промежуточных продуктов будут испытывать незатухающие колебания. Это означает, что концентрации не стремятся вернуться к своим стационарным значениям. Напомним, что $[X]_0(t)$ и $[Y]_0(t)$ есть малые отклонения от стационарных концентраций в системе, начальные флуктуации концентрации. Вот, как выглядят кинетические кривые:

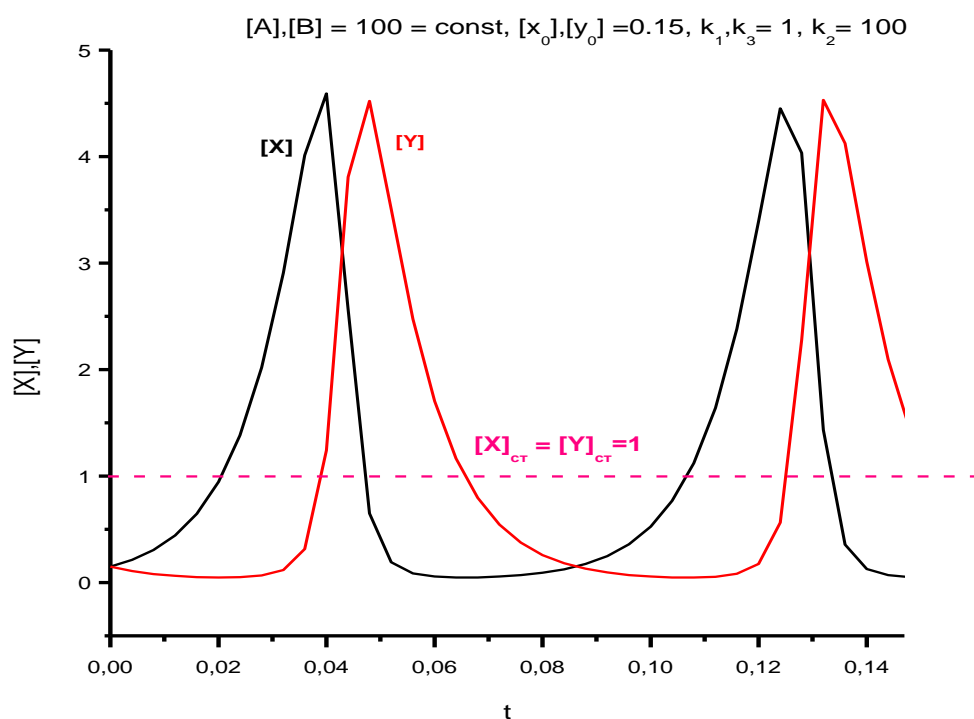


Рис. 5. Кинетические кривые для промежуточных продуктов в системе Лотка-Вольтерра. Вверху приведены константы, использованные в расчете. Стационарные значения $[X]$ и $[Y]$ для данного набора констант одинаковы, $[X]_{ст} = [Y]_{ст} = 1$.

Для описания подобного рода зависимостей удобно использовать графики в координатах $[y](t) - [x](t)$, *фазовый портрет* системы. В нашем случае получаем:

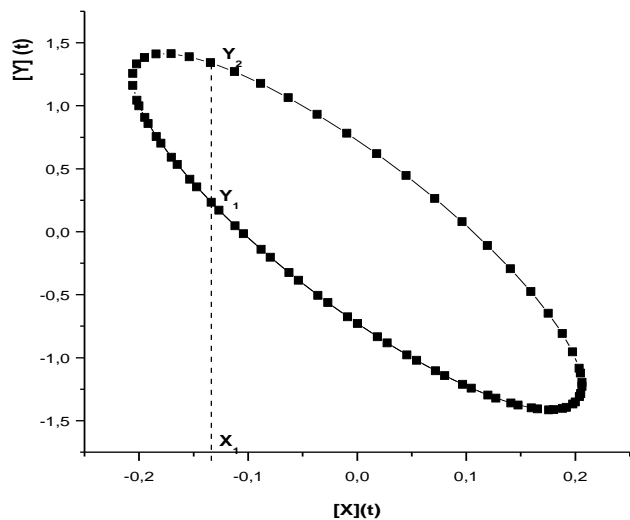


Рис. 6. Фазовый портрет системы Лотки-Вольтерра.

Мы провели анализ формальной схемы и показали, что возникновение «колебательных» кинетических кривых для промежуточных продуктов – возможно.

Известно несколько колебательных реакций. Самый известный пример - реакция Белоусова-Жаботинского.