

Установление стационарного состояния в реакторе идеального смешения.

Рассмотрим, как меняются концентрации продукта $[B]$ в реакторе идеального смешения, где 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

$$[B]_{cm} = [B]_L \frac{k_1[A]_0}{k_1 + \frac{1}{\tau}}$$

На примере необратимой реакции первого порядка в реакторе идеального смешения обсудим вопрос об устойчивости стационарного состояния. Пусть условие стационарности нарушено, в систему введено небольшое количество вещества B , и его концентрация увеличилась на $[b]$. Посмотрим, как будет после этого меняться со временем концентрация B в нашем реакторе:

Лекция 8

$$a) [B] \rightarrow [B]_L + [b]$$

$$b) \frac{d[B]_L}{dt} = k_1 \{ [A]_0 - [B]_L \} - \frac{1}{\tau} [B]_L = 0$$

$$c) \frac{d\{ [B]_L + [b] \}}{dt} = k_1 \{ [A]_0 - [B]_L \} - \frac{1}{\tau} [B]_L - \left(k_1 + \frac{1}{\tau} \right) [b] \quad (2)$$

$$d) \frac{d[b]}{dt} = - \left(\frac{1}{\tau} + k_1 \right) [b]$$

$$e) [b](t) = [b](t=0) \times e^{-\left(k_1 + \frac{1}{\tau}\right)t};$$

$$[b](t) \rightarrow 0, \quad t \rightarrow \infty$$

Таким образом, с течением времени наша система вернется в исходное стационарное состояние. «Возмущение» $[b]$ исчезнет за счет кинетических процессов, протекающих в системе. Стационарное состояние, описываемое уравнениями (1) и (2) – устойчиво. Бывают, однако, и неустойчивые стационарные состояния.

Линейный анализ устойчивости стационарного состояния.

Пусть в открытой системе скорость изменения концентрации промежуточного продукта описывается уравнением

$$\frac{d[B]}{dt} = Z([B]) \quad (3)$$

В стационарном состоянии получаем

$$\frac{d[B]_{cm}}{dt} = Z([B]_{cm}) = 0 \quad (4)$$

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

$$\frac{d\{[B]_{cm} + [b]\}}{dt} = Z([B]_{cm} + [b]) \approx Z([B]_{cm}) + \left(\frac{dZ}{d[B]_{cm}}\right) [b] \quad (5)$$

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

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

Решением уравнения (6) будет функция

$$[b](t) = [b]_0 e^{\left(\frac{dZ}{d[B]_{cm}}\right) t} \quad (7)$$

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. Уравнения (5)-(7) – 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).

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:

Лекция 8



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

Условие стационарности для промежуточного продукта записывается как

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A][X] - k_2[X] - k_3[X]^3 = 0
 \tag{9}$$

Как видим, стационарная концентрация промежуточного продукта определяется решением неполного кубического уравнения в правой части (9). Введем параметр R

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

и перепишем уравнение (9)

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

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

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

$$R < 0; \quad [X]_{cm} = 0
 \tag{11}$$

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

Если $R > 0$ возможны три стационарных состояния:

$$R > 0; \quad [X]_{cm} = 0; \quad [X]_{cm} = \pm \sqrt{\frac{R}{k_3}}
 \tag{12}$$

Лекция 8

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

Точка $R = 0$ - переходная, левее существует одно стационарное значение, правее - три.

Проведем анализ устойчивости стационарных состояний с помощью соотношения (6) и (7).

$$Z = R[X] - k_3[X]^3; \left(\frac{dZ}{d[X]} \right)_{cm} = R - 3k_3[X]_{cm}^2 \quad (13)$$

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

$$[X]_{cm} = 0; \left(\frac{dZ}{d[X]} \right)_{cm} = R \quad (14)$$

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

$$[X]_{cm} = \pm \sqrt{\frac{R}{k_3}}; \left(\frac{dZ}{d[X]} \right)_{cm} = R - 3k_3 \frac{R}{k_3} = -2R < 0 \quad (15)$$

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.

Лекция 8

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 называется *диссипативной структурой*. 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:

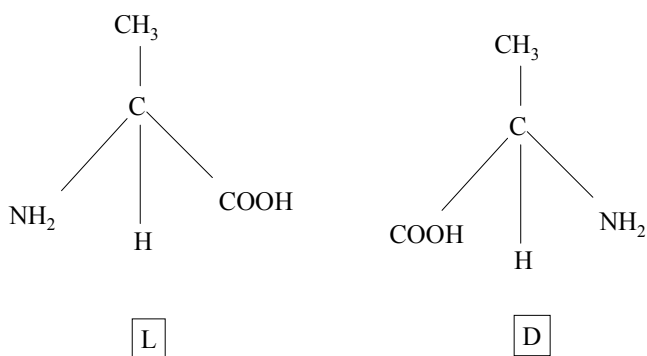


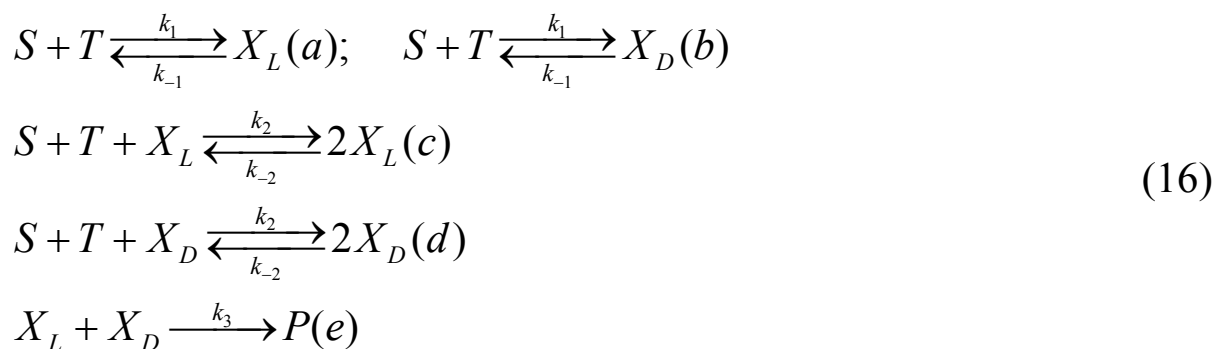
Рис. 2. Энантиомеры аланина.

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

Химически энантиомеры тождественны, и 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:

$$d[X_L]/dt =$$

Лекция 8

$$k_1[S][T] - k_{-1}[X_L] + k_2[S][T][X_L] - k_{-2}[X_L]^2 - k_3[X_L][X_D] = 0 \quad (17)$$

$$\begin{aligned} d[X_D]/dt = \\ k_1[S][T] - k_{-1}[X_D] + k_2[S][T][X_D] - k_{-2}[X_D]^2 - k_3[X_L][X_D] = 0 \end{aligned} \quad (18)$$

Уравнения (17) и (18) выглядят одинаково. Однако, возможно существование стационарных состояний с неравными концентрациями оптических изомеров. Уравнения (17) и (18) – квадратные, имеется по два одинаковых решения для $[X_L]$ и $[X_D]$. Таким образом, для разности $[X_L] - [X_D]$ будут реализовываться четыре стационарных значения: 0, 0 и два ненулевых значения, $[X_L] - [X_D] = \alpha$, $[X_L] - [X_D] = -\alpha$!

Выполним простые арифметические операции. Разделим правую и левую часть уравнений (17) и (18) пополам, а затем сложим два уравнения и вычтем (18) из (17). Получим, уравнения (19a), результат вычитания, и (19b) – результат сложения:

$$\begin{aligned} (a) \quad \frac{d\alpha}{dt} &= -k_{-1}\alpha + k_2\lambda\alpha - 2k_{-2}\alpha\beta = 0 \\ (b) \quad \frac{d\beta}{dt} &= k_1\lambda - k_{-1}\beta + k_2\lambda\beta - k_{-2}(\alpha^2 + \beta^2) - k_3(\beta^2 - \alpha^2) = 0 \end{aligned} \quad (19)$$

В уравнениях (19a) и (19b) использованы следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \lambda &= [S][T] \\ \alpha &= \frac{[X_L] - [X_D]}{2} \\ \beta &= \frac{[X_L] + [X_D]}{2} \end{aligned} \quad (20)$$

Взглянем на уравнение (19a). Оно определяет разность концентрации изомеров L и D. Каковы возможные стационарные значения α ? Очевидно, что левая часть уравнения (19a) будет равняться нулю при $\alpha_{ст} = 0$. Это тривиальное решение. В таком стационарном состоянии концентрации энантиомеров равны. Однако, есть и другие стационарные состояния, где $\alpha_{ст}$ нулю не равна:

Лекция 8

$$\frac{d\alpha}{dt} = 0$$

$$k_{-1} + k_2\lambda - 2k_{-2}\beta = 0 \quad (21)$$

$$\alpha_{ст} \neq 0$$

Уравнения (19) могут дать три возможных стационарных значения «альфа» из которых два – ненулевые. При изменении параметра «лямбда» система достигает точки бифуркации.

Возникают устойчивые стационарные состояния с $\alpha_{ст} \neq 0$. Одновременно, стационарное состояние с $\alpha_{ст} = 0$ становится неустойчивым (см. Рис.2).

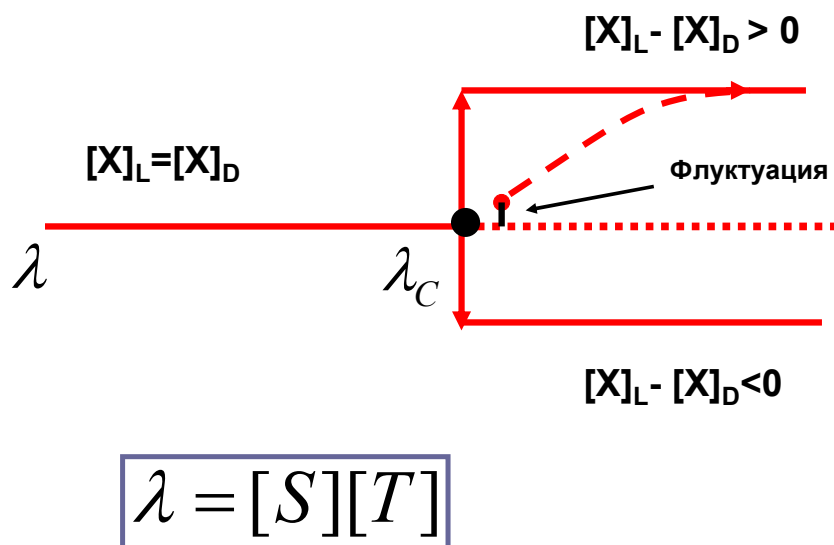


Рис. 2. Схема Франка. При $\lambda = \lambda_c$ наблюдается точка бифуркации.

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.

Колебательные реакции.

В колебательных реакциях концентрации некоторых участников (промежуточных продуктов!) меняются периодически.

Лекция 8

С точки зрения формальной кинетики, в этом нет ничего невероятного. Кинетические кривые получаются путем интегрирования дифференциальных уравнения для скорости.

Мы получали для зависимости $X(t)$ в линейной функции, экспоненты и т.д. Решениями дифференциальных уравнений могут быть и периодические функции, например, синус или косинус?

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.

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

Схема Лоттк-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 $[X]$

$$(a) \quad [Y]_{ст} = k_1[A]/k_2$$

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

Что будет происходить с концентрациями промежуточных продуктов вблизи стационарного состояния? Пусть в начальный момент времени $t=0$ концентрации промежуточных продуктов равны, соответственно

$$[X](t=0) = [X]_{ст} + [x]_0 \quad \text{и} \quad [Y](t=0) = [Y]_{ст} + [y]_0$$

причем

$$[x]/[X](t) \ll 1; \quad [y]/[Y](t) \ll 1 \quad (25)$$

Лекция 8

Проследим за функциями $[X](t)$ и $[Y](t)$. Мы можем записать:

$$d\{[X]_{ст} + [x]_0(t)\}/dt =$$

$$k_1[A] [X]_{ст} + k_1[A] [x](t) - k_2[Y]_{ст} [X]_{ст} - k_2 [y](t) [X]_{ст} - k_2 [x](t) [Y]_{ст}$$

$$d\{[Y]_{ст} + [y](t)\}/dt =$$

$$k_2[Y]_{ст} [X]_{ст} + k_2[y](t) [X]_{ст} + k_2[x](t) [Y]_{ст} - k_3[Y]_{ст} [B] - k_3 [y](t) [B] \quad (26)$$

В соотношениях (26) мы пренебрегли слагаемыми, содержащими произведения $[y]^*[X]$ поскольку выполняется соотношение (25) и эти слагаемые малы. В результате, учитывая условия стационарности (23) и подставляя значения стационарных концентраций (24) в формулы (26), получаем:

$$d\{[x](t)\}/dt =$$

$$k_1[A] [x](t) - k_2 [y](t) k_3[B]/k_2 - k_2 [x](t) k_1[A]/k_2 = - [y](t) k_3[B] \quad (27)$$

$$d\{[y](t)\}/dt =$$

$$k_2[y](t) k_3[B]/k_2 + k_2[x](t) k_1[A]/k_2 - k_3 [y](t) [B] = [x](t) k_1[A] \quad (28)$$

Еще раз дифференцируем выражение (28) по времени :

$$\frac{d^2[y]}{dt^2} = k_1 \frac{d[x]}{dt} [A] \quad (29)$$

и заменяем в правой части производную $\frac{d[x]}{dt}$ на её значение из уравнения (27)

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

Лекция 8

$$\frac{d^2[y]}{dt^2} + \lambda[y](t) = 0 \quad (30)$$

Соотношение (30) - однородное линейное дифференциальное уравнение второй степени. По условию задачи

$$\lambda = k_1[A] k_3[B] > 0$$

Решением уравнения является функция

$$[y](t) = C_2 \sin(\lambda^{1/2} t) + C_1 \cos(\lambda^{1/2} t) \quad (31)$$

Подстановка $[y](t)$ из (31) в выражение (28) позволяет определить $[x](t)$

$$[x](t) = (C_2 \lambda^{1/2}/k_1[A]) * \cos(\lambda^{1/2} t) - (C_1 \lambda^{1/2}/k_1[A]) \sin(\lambda^{1/2} t) \quad (32)$$

Начальные условия позволят определить константы:

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

$$C_1 = [y]_0 \text{ (из уравнения (31));}$$

$$C_2 = [x]_0 * k_1[A] / (\lambda^{1/2}) = [x]_0 * (k_1[A] / k_3[B])^{1/2} \text{ (из уравнения (32))}$$

Окончательно получаем:

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

$$[x](t) =$$

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

$$([x]_0 * \cos(\lambda^{1/2} t) - \{[y]_0 (k_3[B] / k_1[A])^{1/2}\} \sin(\lambda^{1/2} t)) \quad (33)$$

Итак, в нашей 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.

Вот, как выглядят кинетические кривые:

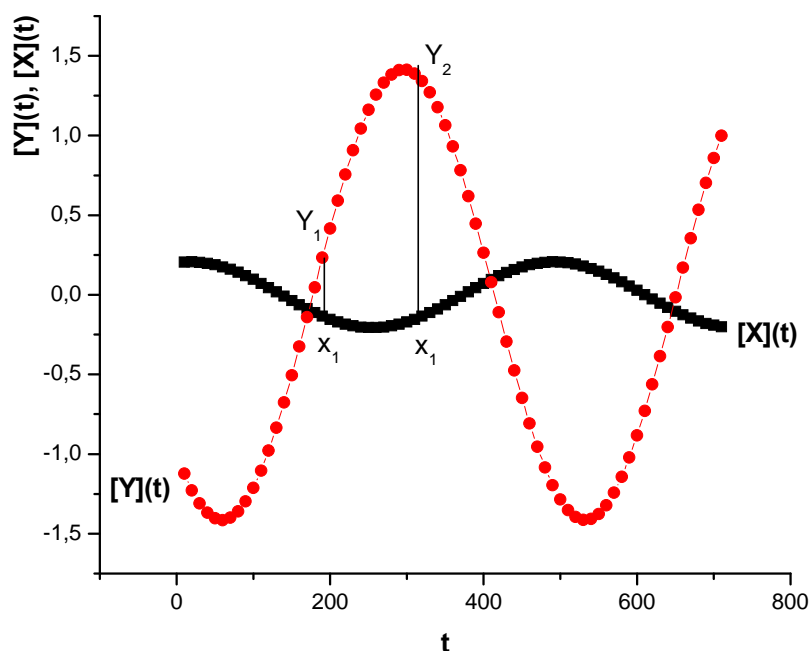


Рис. 4. Кинетические кривые для промежуточных продуктов в системе Лотки-Вольтерра.

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

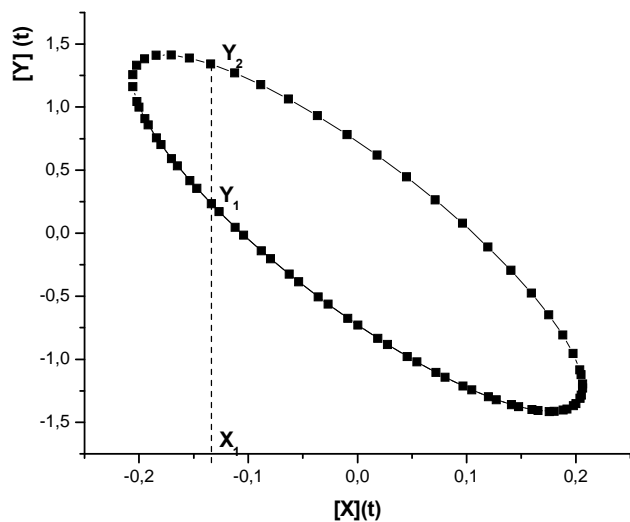


Рис. 5. Фазовый портрет системы Лотки-Вольтерра.

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.

