ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Факультет естественных наук Кафедра физической химии

В. Н. Пармон

ЛЕКЦИИ

ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ХИМИКОВ

Учебное пособие

Новосибирск 2005 ББК Г 531 УДК 541.1 П 183

Пармон В. Н. Лекции по термодинамике неравновесных процессов для химиков: Учеб. пособие / Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск, 2004. 296 с.

ISBN

Данное пособие содержит лекции по полусеместровому общецикловому курсу термодинамики неравновесных процессов, который читается студентам-химикам ФЕН НГУ начиная с 1999 г.

Пособие соответствует учебной программе кафедры физической химии факультета естественных наук НГУ и предназначено студентам и аспирантам любых химических специальностей, интересующимся этим направлением науки.

Рекомендовано редакционно-издательским советом НГУ для специальностей 510500, 511100, 011000.

ISBN

 Ювосибирский государственный университет, 2005
 В. Н. Пармон, 2005

Предисловие

Термодинамика неравновесных процессов – относительно новый раздел термодинамики, появившийся в 50-х гг. прошлого столетия. Традиционно его рассматривают как очень сложный и трудно воспринимаемый раздел физической химии, малопригодный для использования в обычных химических исследованиях. Поэтому обычно этот раздел термодинамики предлагают для освоения лишь студентам-химикам с наиболее сильной физической подготовкой.

Тем не менее опыт автора настоящего пособия, попытавшегося начиная с 1995 г., адаптировать курс термодинамики неравновесных процессов для студентов-химиков ФЕН НГУ, показывает, что предмет термодинамики неравновесных процессов может быть достаточно просто изложен на языке, доступном любому химику, получившему базовое физико-химическое образование в объеме стандартных курсов классической термодинамики равновесных процессов и химической кинетики. Более того, на самом деле данный предмет объединяет термодинамику и химическую кинетику, что может оказаться очень полезным для тех, кто занимается исследованием сложных химических превращений, особенно каталитических. В частности, именно в этом курсе удается последовательно и корректно определить такие важнейшие и обычно «замалчиваемые» при объяснениях в курсах химической кинетики понятия, как условия кинетической необратимости сложных стехиометрических реакций, скорость-определяющая и скорость-лимитирующая стадия и т. п.

В связи с тем что, как выяснилось, освоение курса термодинамики неравновесных процессов требует предварительного освоения полного стандартного курса химической кинетики, на факультете естественных наук НГУ было принято решение выделить курс термодинамики неравновесных процессов в качестве отдельного, который завершает и обобщает общецикловые семестровые курсы классической термодинамики и химической кинетики. С 1999 г. курс читается как отдельный общецикловый полусеместровый курс, постоянно пополняемый в связи с постепенным развитием предмета курса.

В результате содержание и последовательность изложения материала в курсе существенно отличается от того, как это делается в других известных автору версий курса термодинамики неравновесных процессов.

В настоящем пособии отражено основное содержание лекций по обсуждаемому предмету по состоянию на 2005 г.

Автор приносит признательность Н. А. Чистяковой, терпеливейшим образом регулярно вносившей огромное количество правок в текст пособия.

Основные обозначения

А, В,	С	ит.д. – вещества
Ã	_	термодинамический напор вещества А
Ar	_	сродство химической реакции
С	_	мольная концентрация
G	—	термодинамический потенциал Гиббса
Н	—	энтальпия
h	—	постоянная Планка
i,j	—	индексы реакционной группы
J	—	поток термодинамического параметра
k	—	традиционная константа скорости реакции
kБ	-	постоянная Больцмана
Lij	-	коэффициент взаимности Онзагера
ñ	—	термодинамический напор
р	—	давление
Ρ	—	скорость диссипации энергии
Q	—	количество теплоты
R	—	универсальная газовая постоянная
S	-	энтропия
S	-	локальная плотность энтропии
Т	-	температура
U	-	внутренняя энергия
V	-	скорость реакции
Х	-	термодинамическая сила
α	_	индекс вещества А
γ	_	коэффициент активности
3	_	«усеченная» константа скорости реакции
μ	_	химический потенциал
ξ	_	химическая переменная
σ	_	скорость производства энтропии
Σ	_	индекс «брутто-преврашения»
Φ	_	функция Пяпунова

Введение

Предназначение термодинамики – предсказывать конечное состояние, к которому должна прийти система при заданных внешних условиях, и описывать свойства этого состояния. Переход в это состояние достигается за счет самопроизвольных превращений внутри рассматриваемой системы, происходящих в ходе ее спонтанной эволюции, т. е. осуществления цепи самопроизвольных последовательных превращений.

Одним из главных выводов традиционной («классической») термодинамики является доказательство того, что в закрытых (замкнутых) системах конечным состоянием системы является **полное термодинамическое равновесие**. Это равновесие является устойчивым и характеризуется минимумом соответствующего термодинамического потенциала П:

$$d\Pi = 0; \quad d^2\Pi > 0.$$

В зависимости от дополнительных внешних условий на эволюцию системы минимизируются термодинамические потенциалы Гиббса G, Гельмгольца A и т. п.

Причиной самопроизвольной эволюции замкнутой системы к состоянию с минимумом термодинамического потенциала является второе начало термодинамики, которое требует обязательности увеличения энтропии S изолированной системы при протекании в ней необратимых процессов. Однако **путь такой эволюции** классическая «равновесная» термодинамика предсказать не может. Более того, фактор времени – один из основных параметров любой эволюции – в классической термодинамике не фигурирует вообще.

В **открытых** системах эволюция к устойчивому термодинамическому равновесию может оказаться в принципе невозможной. Однако и здесь спонтанная эволюция системы приводит к некоторому состоянию, определяемому граничными условиями на систему. Далее мы будем считать в общем случае, что система находится в состоянии **динамического равновесия**, если налагаемые на нее граничные условия «совместимы» с такими равновесием. Последнее означает, что при заданных граничных условиях возможна реализация, например, **стационарного** состояния с отсутствием любых изменений во времени концентрации вещества и / или распределения поля температуры внутри системы. Типичным и предельным примером динамического равновесия является устойчивое термодинамическое равновесие.

Очевидно, что в устойчивом термодинамическом равновесии при отсутствии внешнего поля сил система обязана быть полностью однородной (изотропной) в отношении таких параметров, как температура, давление и химические потенциалы всех компонентов, присутствующих в системе. Иными словами, при термодинамическом равновесии градиенты этих величин по пространству внутри системы равны нулю. Как следствие в этих системах отсутствуют какие-либо потоки вещества или энергии.

Если система не достигла состояния полного термодинамического равновесия, она находится в неравновесном состоянии, характеризующемся наличием в системе градиентов некоторых параметров и поэтому потоков вещества и / или энергии. Нередко при этом система может стремиться к динамическому равновесию. Описанием спонтанной эволюции системы во времени и предсказанием состояния, к которому стремится система, не способная достичь полного равновесия, занимается термодинамика необратимых (неравновесных) процессов. Типичными задачами здесь являются предсказание наличия одиночных или множественных локальных стационарных состояний системы и анализ их свойств, в особенности устойчивости. Существенно, что в связи с возможной неустойчивостью стационарных состояний иногда конечным результатом эволюции открытой системы, находящейся вдали от термодинамического равновесия, может являться даже образование особого рода достаточно организованных «диссипативных» структур, не описываемых традиционной классической термодинамикой. Наиболее высокоорганизованными объектами последнего рода являются живые организмы.

Спонтанная эволюция химических реакционноспособных систем во времени теснейшим образом связана с химической кинетикой. Поэтому термодинамика неравновесных процессов, кроме всего прочего, позволяет устанавливать важные взаимосвязи особенностей кинетики химических процессов и термодинамических параметров реагирующих объектов.

Термодинамика неравновесных процессов как последовательная наука сформировалась в конце 40-х гг. ХХ в. и ее создание в значительной степени связано с именами Р. Онзагера, И. Пригожина, Л. Гленсдорфа, В. Де Гроота и других выдающихся специалистов. Двум из них – Р. Онзагеру и И. Пригожину – за создание основ и развитие новой науки были присуждены Нобелевские премии (1968 и 1977 гг. соответственно). В настоящее время это направление науки продолжает развиваться.

Термодинамика неравновесных процессов имеет непосредственное отношение к протеканию любых химических превращений. Действительно, в ходе сложного многостадийного химического превращения любая, даже пространственно гомогенная, но реакционноспособная система может рассматриваться как открытая в отношении концентраций **промежуточных продуктов – интермедиатов** реакции, поскольку эти концентрации всегда зависят от задаваемых извне концентраций исходных реагентов и нередко конечных продуктов превращения.

Более того, в состоянии полного термодинамического равновесия многие химические системы, например каталитические и биологические, перестают функционировать. Функционирование подобных систем возможно только при условии их обмена с внешней средой веществом *, т. е. их открытости по отношению к исходным реагентам и конечным продуктам и как следствие именно термодинамической неравновесности состояния системы. При этом поддержание неравновесных состояний в открытых системах оказывается возможным

^{*} Для каталитических систем под внешней средой следует понимать часть системы вне катализатора или его активного центра.

лишь за счет действия соответствующих **термодинамических движущих сил**, являющихся причиной возникновения потоков вещества и / или энергии.

Особой заслугой термодинамики неравновесных процессов является возможность описания взаимовлияния различных процессов, одновременно протекающих в неравновесных Показательным примером системах. результатов такого взаимовлияния в химии является взаимозависимость скоростей разных химических «брутто-превращений» (т. е. стехиометрических превращений, включающих промежуточные обшими промежуточными стадии) продуктами-интер-С медиатами.

Традиционно для описания и анализа функционирующей реакционноспособной системы используют прямые кинетические методы, суть которых состоит в написании и решении специфической для изучаемого процесса системы дифференциальных кинетических уравнений. Очевидным достоинством прямых кинетических подходов к описанию термодинамически неравновесных процессов являются детально отработанные алгоритмы получения и решения кинетических уравнений, удобные критерии анализа устойчивости кинетических схем, а также возможность описания различных специфических динамических эффектов, таких как множественность стационарных состояний, возможные осцилляции скорости сложных химических реакций, «предельные циклы», бифуркации, хаотические режимы протекания реакции и т. п. Однако необходимым условием адекватности результатов, получаемых прямыми кинетическим методами, являются справедливость априорных представлений о схеме исследуемых химических превращений и достаточно точное знание констант скоростей отдельных элементарных стадий.

К сожалению, классический кинетический подход без привлечения знаний о некоторых термодинамических особенностях химических превращений не является достаточно эффективным для обобщения результатов упомянутого анализа. Действительно, химическая кинетика в некотором смысле подобна классической механике, позволяющей точно предска-

зать конечное состояние динамической системы в том случае. когда известны динамические уравнения, описывающие временное поведение системы, и заданы точные начальные условия. С другой стороны, для сложных кинетических схем можно ожидать сильного изменения конечного результата описываемых превращений в зависимости от конкретных предположений об элементарных стадиях процесса и выбора соответствующей кинетической схемы, а также от обычно достаточно произвольных предположений об обратимости каждой из предполагаемых стадий. Все это создает трудности для описания временной эволюции систем с малоизвестным или сложным механизмом химических превращений. Для разрешения многих из перечисленных выше проблем желательно учитывать термодинамические движущие силы, вызывающие превращения в анализируемой системе и меняющиеся вместе с этими превращениями. Анализ последствий влияния этих сил - удел именно термодинамики неравновесных процессов.

Задачей настоящего пособия является демонстрация возможности активного использования приемов термодинамики неравновесных процессов для анализа функционирующих химически реакционноспособных систем, в частности для предсказания направления эволюции таких систем и скорости некоторых брутто-превращений даже при недостаточном знании конкретного механизма происходящих в системе процессов.

Серьезным ограничением чисто кинетического подхода для анализа гетерогенных явлений является предельная сложность описания на кинетическом языке фазовых равновесий отдельных компонентов в эволюционирующей реакционной системе. Традиционным инструментом исследования данных явлений при полном равновесии является классическая термодинамика, а в эволюционирующей системе – термодинамика неравновесных процессов.

Существенным достоинством термодинамики неравновесных процессов является возможность корректного определения скорость-лимитирующих и скорость-определяющих стадий при химических превращениях в сложных системах, возможность замены некоторых совокупностей промежуточных превращений одним эффективным превращением без утраты описания специфики влияния этой совокупности превращений на общее протекание сложного процесса, а также возможность установления влияния термодинамических параметров как внешних реагентов, так и интермедиатов на такие важнейшие параметры сложных реакций, как кажущаяся энергия активации и т. п.

Развивая аналогию между кинетическим подходом и классической механикой, отметим, что в механике возможность проведения существенных обобщений при рассмотрении очень больших ансамблей взаимодействующих объектов открывает переход от классической механики к статистической физике. Аналогично при анализе множественных химических превращений роль статистической физики играет термодинамика, которая благодаря выявлению движущих сил этих превращений позволяет делать общие выводы о направлении эволюционных изменений в сложной химической системе и ее конечном состоянии безотносительно к конкретному механизму процесса.

Поэтому использование приемов термодинамики неравновесных процессов позволяет проводить эффективный совместный кинетико-термодинамический анализ протекания многих сложных химических процессов, трудно осуществляемый иными методами. Существенно, что в термодинамике неравновесных процессов значимость фактора времени становится не менее важной, чем значимость традиционных термодинамических параметров.

Глава 1 ОПИСАНИЕ СИСТЕМ В ТЕРМОДИНАМИКЕ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ

§ 1.1. Определения

Непосредственное применение второго начала классической термодинамики к открытым системам, в которых протекают неравновесные (т. е. термодинамически необратимые) процессы, невозможно. Поэтому термодинамика неравновесных процессов базируется, как и классическая «равновесная» термодинамика, на нескольких основных положениях, которые являются дополнительными к постулатам классической термодинамики. В отличие от положений классической термодинамики, многие из таких положений термодинамики неравновесных процессов могут быть математически обоснованы рассмотрением, например, временной иерархии происходящих процессов и т. п.

Для последующего рассмотрения основными из положений, дополняющих положения классической термодинамики, являются следующие:

1) возможность разбиения процессов, происходящих в системе, на внешние (контролируемые внешними к системе силами) и внутренние («самопроизвольные») и как следствие возможность раздельного рассмотрения в общем изменении энтропии рассматриваемой системы изменений, связанных с действием внешних и внутренних термодинамических сил и процессов;

2) возможность **сопряжения** (взаимовлияния) различных термодинамических процессов, «самопроизвольно» и одновременно протекающих внутри системы;

3) принципиальная важность понятия устойчивости неравновесного состояния системы.

Эволюция термодинамически неравновесных систем (в том числе систем со сложными химическими бруттопревращениями, включая каталитические и биологические) сопровождается соответствующими изменениями значений термодинамических параметров всей системы или ее частей. Таким образом, для неравновесных (как открытых, так и замкнутых) систем свойственны неравновесные состояния, параметры и свойства которых, вообще говоря, являются функциями времени и / или пространства. Например, в случае изотропности системы по температуре Т и давлению р термодинамический потенциал Гиббса G всей системы может являться функцией не только параметров Т и р, но и времени t:

$$G = G(T, p, t).$$

Неравновесную систему далеко не всегда можно описать едиными значениями Т и р, характеризующими всю систему в целом. Поэтому в общем случае неравновесную систему с пространственной неоднородностью необходимо характеризовывать через **локальные** значения экстенсивных параметров, например потенциала Гиббса g(T(\vec{r} ,t),p(\vec{r} ,t)), отнесенные к единичной массе вещества системы. При этом

$$G(t) = \int_{V} \rho(\vec{r},t) g(T(\vec{r},t),p(\vec{r},t)) dv,$$

где $\rho(\vec{r},t)$, $T(\vec{r},t)$, $p(\vec{r},t)$ – плотность, температура и давление вещества в данной точке \vec{r} системы в момент времени t, а интегрирование производится по всему объему V системы. Функция g(T,p,t) и ей подобные с математической точки зрения соответствуют **плотности распределения** интересующей нас величины.

Возможность разбиения термодинамических процессов, происходящих в системе, на внешние и внутренние основана на возможности существенного различия масштабов времени, которые характеризуют различные типы физических и физико-химических процессов. Поэтому при обсуждении неравновесных термодинамических процессов прежде всего устанавливают иерархию этих процессов в шкале времен.

В данном курсе везде будет предполагаться, что неравновесность в системе существует только на **макроскопическом** уровне, в то время как на **микроскопическом** уровне происходят быстрые **процессы термической релаксации** каждой микроскопической («физически малой») части системы к состоянию, термодинамически устойчивому для этой физически малой части системы, причем эта релаксация происходит намного быстрее, чем другие обсуждаемые неравновесные процессы.

Под физически малыми частями системы мы будем понимать такие ее части с характерными размерами λ , внутри которых неоднородности макроскопических термодинамических параметров α_i малы по сравнению с величиной самих этих параметров. Поскольку существенное изменение параметра α_i по координате х происходит на расстоянии

$$\mathbf{L}_{i} \sim \alpha_{i} / \left(\frac{\partial \alpha_{i}}{\partial \mathbf{x}} \right),$$

то приведенное утверждение эквивалентно неравенству

$$v^{1/3} << \lambda << L_i$$
.

Здесь v – объем, приходящийся на одну частицу (молекулу) вещества, $\partial \alpha_i / \partial x$ – градиент параметра α_i по пространственной координате x.

Предполагаемая иерархия во времени означает, что характерное время τ изменения анализируемых в курсе термодинамических параметров в обсуждаемых физически малых частях системы намного больше времени τ_{λ} процессов релаксации в этих частях и одновременно намного меньше времени τ_L , за которое устанавливается равновесие во всей системе в целом:

$$\tau_{\lambda} << \tau << \tau_{L}.$$

Для конденсированных фаз τ_{λ} обычно не превышает 10^{-8} с.

Очевидно, что в указанных приближениях даже в условиях пространственной неоднородности системы каждой ее физически малой части можно привести в соответствие локальные значения термодинамических параметров, например давления, температуры, концентрации и т. п. Это означает также, что в данных предположениях молекулы химических веществ в каждой физически малой части являются **«термализованными»**, т. е. находятся в термическом равновесии с этой частью системы и их свойства можно описать **химическим потенциалом** данного вещества, соответствующим температуре и локальной концентрации вещества (веществ) в данной точке системы.

При рассмотрении **стационарных** (см. ниже) состояний химически реакционноспособных систем, как и в традиционных курсах химической кинетики, мы будем полагать, что релаксация концентраций промежуточных веществ-интермедиатов химических превращений к определенному «квазистационарному» состоянию происходит намного быстрее, чем изменение концентрации исходных реагентов (см. § 2.1). Поэтому, например, концентрация реакционноспособных промежуточных продуктов-интермедиатов в данных системах также может считаться «внутренним» параметром, в отличие от задаваемого извне внешнего параметра – существенно менее быстро меняющейся концентрации исходных реагентов.

Как и в классической «равновесной» химической термодинамике, данный курс рассматривает вещество в основном только как непрерывный объект. Поэтому мы не будем касаться проблем появления и эволюции спонтанных флуктуаций, возникающих на микроскопическом уровне вследствие атомно-молекулярной природы вещества и ограниченности числа частиц в конечном объеме. Явления, связанные с атомно-молекулярной природой вещества и учитывающие конечность числа частиц в локальных процессах, рассматриваются статистической термодинамикой неравновесных процессов, существенно выходящей за рамки данного курса.

При рассмотрении химических превращений мы будем различать элементарные и стехиометрические составные (брутто) превращения. Под элементарными химическим превращениями понимают превращения, протекающие через образование только одного переходного состояния. Переходное состояние не является термализованным, по крайней мере по координате реакции. Брутто-превращения включают образование промежуточных продуктов – **интермедиатов**, которые мы далее будем всегда считать термализованными.

Для описания стехиометрических превращений удобно использовать понятие **реакционной группы**, т. е. совокупности термализованных соединений (молекул), непосредственно участвующих в химических превращениях в качестве исходных реагентов или конечных продуктов. При этом каждому термализованному соединению A_{α} мы будем приписывать греческий индекс α ($\alpha = 1,...,k$), а нумерацию реакционных групп будем осуществлять в виде латинского индекса i.

Поэтому все стехиометрические превращения обычно будут характеризоваться двумя индексами, например ij.* Это подразумевает превращение реакционной группы i в реакционную группу j, в котором термализованные состояния A_α задействованы со стехиометрическими коэффициентами v_{iα} и v_{iα}:

$$\sum_{\alpha} v_{i\alpha} A_{\alpha} \quad \rightleftharpoons \quad \sum_{\alpha} v_{j\alpha} A_{\alpha} \ .$$

В соответствии с принципом детального равновесия классической термодинамики **любые химические превращения являются термодинамически обратимыми**, т. е. любое превращение іј должно учитывать принципиальную возможность как прямого, так и обратного превращения. Для элементарных реакций эти прямые и обратные превращения происходят через идентичные переходные состояния.

Под полной скоростью v_{ij} химического превращения ij мы будем понимать скорость изменения характеризующей это превращение химической переменной (глубины химического превращения) ξ_{ij}, т. е. выраженное в молях число актов результирующих превращений данного типа в единицу времени и в единице объема.

Химические превращения і термализованных компонентов системы в реакционных группах характеризуются также изме-

^{*} В простых случаях, когда это не может вызвать недоразумений, нумерация превращений может осуществляться и с помощью одного индекса.

нением текущего значения потенциалов Гиббса $\Delta_r G_{ij}$ или значением **сродства** A_{rij} , однозначно (по определению) связанных с этим изменением:

$$A_{rij} \equiv -\Delta_r G_{ij} = -\frac{\partial G}{\partial \xi_{ij}} = \sum_{\alpha} v_{i\alpha} \mu_{\alpha} - \sum_{\alpha} v_{j\alpha} \mu_{\alpha} \ .$$

Здесь, по определению, $\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^{\circ} + RT \ln a_{\alpha} \equiv \mu_{\alpha}^{\circ} + RT \ln(\gamma_{\alpha}c_{\alpha}) -$ текущее значение потенциала термализованного вещества A_{α} , μ_{α}° – стандартное значение этого химического потенциала, a_{α} – активность (для газофазной системы – фугитивность) вещества A_{α} , γ_{α} и c_{α} – коэффициент активности и концентрация, G – потенциал Гиббса рассматриваемой системы в целом. Для термодинамически идеальной системы $\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^{\circ} + RT \ln c_{\alpha}$, где c_{α} – мольная концентрация компонента (в газофазной системе – давление).

Для удобства величину суммы химических потенциалов компонентов реакционной группы $\mu_i \equiv \sum_{\alpha} v_{i\alpha} \mu_{\alpha}$ мы будем на-

зывать химическим потенциалом реакционной группы і. Поэтому

$$A_{rij} \equiv \mu_i - \mu_j$$
.

Для отличия параметров элементарных и брутто-процессов величину сродства и скорость брутто-процессов мы будем обозначать обычно с использованием символа Σ : $A_{r\Sigma}$, V_{Σ} и т. п.

Отметим, что брутто-реакция может рассматриваться как стехиометрическая лишь в том случае, когда описание результирующих превращений достигается без привлечения интермедиатов этой брутто-реакции. Иными словами, стехиометрическая брутто-реакция всегда является стационарной по отношению к ее интермедиатам.

§ 1.2. Второе начало термодинамики в открытых системах

1.2.1. Изменение энтропии открытой системы

Изменение энтропии открытой системы происходит либо за счет ее увеличения вследствие самопроизвольного протекания термодинамически необратимых процессов внутри самой системы (d_iS), либо за счет процессов обмена системы с внешней средой (d_eS). Для химически реакционноспособных систем изменение d_iS может быть вызвано, например, спонтанным протеканием реакций внутри системы, в то время как d_eS – подводом или отводом из системы теплоты и / или некоторых реагентов.

В термодинамике необратимых процессов **постулируют**, что упомянутые составляющие d_iS и d_eS **являются независимыми**, а общее изменение энтропии открытой системы (dS) равно их сумме:

$$dS = d_i S + d_e S.$$
(1.1)

Если внутри системы протекают только термодинамически обратимые изменения, то они не сопровождаются увеличением энтропии и d_iS = 0. Во всех случаях наличия необратимых изменений d_iS > 0.

Очевидно, что для изолированных систем $d_eS\equiv 0$ и выражение для dS сводится к

$$dS = d_iS \ge 0.$$

Это соответствует классической формулировке второго начала термодинамики для изолированных систем.

В общем случае если в какой-нибудь части открытой системы с пространственной координатой \vec{r} одновременно протекают различные необратимые процессы с общей плотностью приращения энтропии $d_i s(\vec{r},t) > 0$ в данной точке пространства, то общее приращение энтропии всей системы в целом за счет внутренних процессов выражается интегралом

$$d_i S = \int_V \rho(\vec{r},t) \, d_i s\left(\vec{r},t\right) dv > 0 \; . \label{eq:discretized_states}$$

Поскольку соотношение (1.1) обязано выполняться в любой момент времени, одновременно выполняется и соотношение

$$dS / dt = d_iS / dt + d_eS / dt$$
.

Это означает, что скорость общего изменения энтропии системы dS / dt равна сумме скорости возникновения (производства) энтропии внутри самой системы (d_iS / dt) и скорости обмена энтропией между системой и окружающей средой (d_eS / dt).

Наряду с скоростью производства энтропии в системе $\sigma \equiv d_i S / dt$ далее мы будем использовать также однозначно связанную с ней величину *Р* скорости диссипации (рассеяния) энергии в виде теплоты. Для системы, изотропной по температуре,

$$\boldsymbol{P} = T d_i S / dt \equiv T \sigma$$
.

Очевидно, что при наличии в системе внутренних необратимых процессов $\sigma > 0$ и **Р** > 0.

Положительное значение величины d_eS / dt отвечает увеличению энтропии системы в результате обмена веществом и / или энергией с внешней средой. Отрицательное значение величины d_eS / dt соответствует ситуации, когда отток положительной энтропии от системы во внешнюю среду (например, за счет оттока из системы теплоты или части вещества) превышает приток положительной энтропии извне.

Разбиение величины изменения энтропии открытой системы на две составляющие d_iS и d_eS обнаруживает принципиальные различия в термодинамических свойствах открытых и изолированных систем.

Действительно, поскольку значение величины d_eS / dt за счет процессов обмена с внешней средой может быть как положительным, так и отрицательным, то, несмотря на выполнения неравенства d_iS / dt > 0, **общая энтропия открытой системы может как возрастать, так и убывать**. Это видно из того, что возможны следующие ситуации с общим изменением энтропии системы: 1) dS / dt > 0, если d_eS / dt > 0 или d_eS / dt < 0, но $|\,d_eS$ / dt $|\,< d_iS$ / dt;

2) dS / dt < 0, если d_eS / dt < 0 и | d_eS / dt | > d_iS / dt;

3) dS / dt = 0, если d_eS / dt < 0 и $|d_eS$ / dt $| = d_iS$ / dt.

Последний случай соответствует установлению в системе стационарного состояния. В этом состоянии производство энтропии в системе d_iS / dt компенсируется оттоком энтропии во внешнюю среду, так что общее изменение энтропии системы равно нулю:

 $dS = d_iS + d_eS = 0;$

 $dS / dt = d_iS / dt + d_eS / dt = 0.$

Вывод о возможности уменьшения общей энтропии открытой системы даже при наличии в ней необратимых процессов (т. е. при d_iS / dt > 0) легко разрешает внешнее противоречие между фактом существования и развития живых организмов и строгой необходимостью выполнения второго начала классической термодинамики.

Действительно, развитие живых организмов сопровождается очевидным упорядочением вещества, составляющего организм. С точки зрения классической термодинамики это выглядят как самопроизвольное уменьшение энтропии живых систем и, конечно, явно противоречит второму началу термодинамики. Однако данное противоречие лишь кажущееся, поскольку увеличение энтропии определяет направление самопроизвольных процессов только для изолированных систем, но не открытых, какими являются живые организмы. В реальных условиях уменьшение общей энтропии организмов при их развитии осуществляется при условии

 $d_eS / dt < 0$, $|d_eS / dt| \ge d_iS / dt$

за счет того, что во внешней среде идут сопряженные процессы с увеличением энтропии этой среды.

Действительно, общий **цикл** обмена веществом и энергией для большинства живых организмов можно упрощенно представить как предшествующее этому циклу и инициирующее его образование сложных энергоемких молекул типа углеводов из CO₂ и воды в ходе фотосинтеза растений с последуюшей деградацией продуктов фотосинтеза вновь до СО₂ и воды, например, в процессах дыхания в рассматриваемом организме. При этом привнесение отрицательной энтропии происходит только в момент электронного возбуждения молекулы хлорофилла в фотосинтезирующем организме за счет поглощения этими молекулами носителей «свободной энергии» квантов солнечного света, что обеспечивает возможность протекания первичных реакций фотосинтеза с образованием энергоемких веществ. Все происходящие далее биохимические процессы в живых организмах являются самопроизвольными, носят необратимый характер и идут только с увеличением энтропии. Отметим, однако, что уменьшение энтропии в живом организме за счет первичных актов фотосинтеза с избытком компенсируется увеличением энтропии в процессах генерации световых квантов в ходе термоядерных реакций на Солнце. Таким образом, выполнение второго начала термодинамики обеспечивается и для явления жизни, однако при этом необходимо рассматривать всю Солнечную систему в целом.

Уменьшение энтропии живых систем в ходе усвоения (ассимиляции) энергонасыщенных пищевых веществ и / или энергии солнечного света сопровождается одновременно увеличением потенциала Гиббса этих систем. При этом приток «отрицательной» энтропии извне используется не только на увеличение организованности живых структур и одновременную потерю статистической «организованности» ассимилируемых пищевых веществ. Как будет видно из § 2.6, основой жизнедеятельности организмов является на самом деле **динамическая диссипация энергии** при деградации пищевых веществ, обеспечивающая высвобождение необходимой организму «свободной энергии».

В абиогенных химически реакционно-способных системах уменьшение энтропии можно достичь, например, за счет генерации внутри системы энергоемких частиц электролизом (за счет «свободной» энергии электричества) или светом (фотолизом), а также достаточно интенсивным обменом с внешней средой веществом или теплотой.

1.2.2. Неравновесные системы с изотропными и постоянными во времени температурой и давлением. Значение величины d_iS для однородной гомогенной системы при наличии химических превращений

Неравновесные системы с изотропными и постоянными во времени температурой и давлением представляют собой простейший случай реальных неравновесных систем. Примерами таких систем являются открытые или замкнутые системы, где протекают неинтенсивные химические реакции, в которых молекулы исходных реагентов, продуктов и промежуточных соединений – интермедиатов – могут рассматриваться в качестве термализованных.

Найдем d_iS в таких открытых системах при наличии процессов, приводящих к изменению химического состава системы.

Если внутри открытой системы достигнуты изотропность и равновесие в отношении распределения температуры и давления (но не химического состава системы) и процессы обмена со средой протекают равновесно, то общее изменение энтропии такой системы, как было постулировано, описывается выражением

$$dS = d_iS + d_eS$$
.

В условиях замкнутости системы (т. е. при отсутствии обмена веществом) d_eS описывает изменение энтропии открытой системы в результате ее равновесного теплообмена с окружающей средой, т. е. $d_eS = \delta Q / T$. При этом

$$d_i S = dS - d_e S = dS - \delta Q / T.$$
(1.2)

Величина d_iS соответствует самопроизвольному возрастанию энтропии внутри системы за счет химических превращений веществ, находившихся исходно в неравновесном состоянии, и возможному совершению при этом работы.

Будем полагать, что система совершает только механическую работу расширения δW = pdV. В этом случае согласно первому началу термодинамики

$$\delta Q = dU + pdV, \qquad (1.3)$$

где dU – изменение внутренней энергии системы. Подставляя в выражение (1.2) соотношение (1.3), получаем

$$d_i S = (1 / T) (T dS - dU - p dV)$$
 (1.4)

или при фиксированных температуре и давлении

$$d_i S = -(1 / T) d(U + pV - TS).$$

Поскольку, по определению потенциала Гиббса,

$$G = U - TS + pV$$
,

при фиксированной температуре и давлении выражение в скобках соответствует изменению термодинамического потенциала Гиббса:

$$d(U + pV - TS) = dG.$$

Отметим, что дифференциалы в выражении (1.4) записаны не через дифференциалы стандартных для потенциала G переменных р и T, как это делают при рассмотрении термодинамического равновесия.

Следовательно, при T, p = const

$$d_i S = -dG / T > 0.$$
 (1.5)

Выражение (1.5) остается в силе и в случае открытости системы, т. е. возможности дополнительного изменения ее потенциала Гиббса за счет притока или оттока вещества. Поэтому скорость производства энтропии за счет протекания внутренних необратимых процессов

$$\sigma = d_i S / dt = -(1 / T) (dG / dt) > 0, \qquad (1.6)$$

или, что то же,

$$\boldsymbol{P} \equiv T \boldsymbol{\sigma} = -\frac{dG}{dt} > 0 \, . \label{eq:powerstar}$$

Одновременно

dG / dt < 0,

т. е. при спонтанной эволюции системы, как и следовало ожидать, происходит уменьшение ее потенциала Гиббса dG < 0.

Таким образом, скорость производства энтропии и диссоциации энергии в открытой системе при постоянных

температуре и давлении пропорциональна скорости уменьшения ее свободной энергии (термодинамического потенциала Гиббса).

В соответствии со сделанным предположением в рассматриваемой частично равновесной (по Т и р) системе единственной причиной необратимости, а значит и уменьшения ее потенциала Гиббса (dG < 0) и увеличения энтропии за счет внутренних процессов (d_iS > 0), являются химические реакции, самопроизвольное протекание которых приводит к изменению химического состава системы и соответствующему совершению работы.

При протекании в системе стехиометрического химического превращения іј термализованных веществ-реагентов A_α, описываемого реакцией

$$\sum_{\alpha} v_{ij\alpha} \mathsf{A}_{\alpha} \rightleftharpoons \sum_{\alpha} v_{j\alpha} \mathsf{A}_{\alpha}$$

и характеризуемого значением сродства A_{rij} и скорости v_{ij}, выражение (1.6) преобразуется к виду

$$d_{i}S/dt = -\left(\frac{1}{T}\right)\left(\frac{dG}{dt}\right) = \left(\frac{1}{T}\right)\left(-\frac{\partial G}{\partial \xi_{ij}} \cdot \frac{\partial \xi_{ij}}{\partial t}\right) = (1/T)A_{rij}v_{ij} > 0. \quad (1.7)$$

Здесь A_{rij} = –Δ_rG_{ij} – текущее значение химического сродства, т. е. движущей силы этой химической реакции.

Таким образом, скорость производства энтропии в стехиометрическом химическом процессе пропорциональна произведению значений движущей силы процесса (химического сродства реакций) и скорости реакции.

Неравенство (1.7) является обязательным для всех термически инициированных элементарных процессов и свидетельствует о том, что направление самопроизвольного протекания элементарного химического превращения совпадает со знаком текущего значения сродства для этого превращения.

Очевидно, что при протекании в системе одновременно нескольких элементарных превращений

$$d_iS / dt = \frac{1}{2T} \sum_i \sum_j A_{rij} V_{ij} > 0,$$
 (1.8)

где суммирование ведется по всем реакционным группам. Коэффициент 1/2 использован во избежание повторного учета происходящих реакций при суммировании по двум индексам.

1.2.3. Термодинамическое сопряжение процессов

Пусть в системе одновременно протекают две стехиометрические **брутто-реакции**, реализуемые за счет некоторой совокупности элементарных химических реакций. Обозначим эти брутто-реакции индексами $\Sigma1$ и $\Sigma2$. Очевидно, что при условии стехиометричности брутто-превращений выражение для d_iS / dt можно записать без привлечения к рассмотрению элементарных реакций:

$$\frac{d_i S}{dt} = A_{r \Sigma 1} v_{\Sigma 1} + A_{r \Sigma 2} v_{\Sigma 2} > 0.$$
(1.9)

При этом неравенство (1.9) может выполняться не только при

 $A_{r\Sigma 1}V_{\Sigma 1} > 0$ и $A_{r\Sigma 2}V_{\Sigma 2} > 0$,

но и, вообще говоря, при

$$A_{r\Sigma 1}V_{\Sigma 1} > 0$$
, ho $A_{r\Sigma 2}V_{\Sigma 2} < 0$.

Однако в последнем случае обе брутто-реакции обязаны быть взаимозависимыми. В рассматриваемом случае первую реакцию, способную в соответствии с требованиями термодинамики протекать самопроизвольно, называют **сопрягающей**, а вторую – **сопряженной** к первой. В гл. 2 показано, что сопряжение реакций возникает обычно только в ситуации, когда брутто-процессы состоят из набора элементарных стадий с общими для брутто-реакций интермедиатами, не входящими непосредственно в запись стехиометрических бруттопревращений.

Именно термодинамическое сопряжение двух процессов позволяет сопряженной реакции протекать, в принципе, даже в таком направлении, когда величины A_{г2} и v₂ для брутто-процесса обладают разными знаками, т. е. когда осуществле-

ние брутто-реакции Σ2 формально приводит к уменьшению энтропии.

Типичными примерами сопрягающей и сопряженной реакций являются соответственно реакция, катализируемая некоторым катализатором, и замкнутая цепь химических превращений собственно катализатора в ходе его промежуточных химических взаимодействий с реагентами. Простейшую совокупность таких реакций для катализируемой брутто-реакции

можно изобразить схемой Михаэлиса-Ментен

$$R + K \rightleftharpoons K_1, \tag{1.11}$$

с наглядной графической иллюстрацией циклических превращений катализатора:



Здесь R и P – исходный реагент и продукт каталитической реакции соответственно, а K и K₁ – «свободная» форма активного центра катализатора и каталитический интермедиат. При этом сопрягающей реакцией является непосредственно катализируемая реакция (1.10) со сродством $A_{r \ge 1} = \mu_R - \mu_P$, а сопряженной – циклические превращения (1.11) с участием активного центра катализатора. Сопряжение процессов происходит за счет наличия общих интермедиатов K и K₁. В данном конкретном случае в силу цикличности каталитических превращений их результирующее сродство $A_{r \ge 2} = 0$.

Реальные каталитические процессы описываются схемами, намного более сложными, чем последовательность реакций (1.10). Еще более сложным примером сопряжения химических систем является жизнедеятельность живых организмов за счет реакций клеточного метаболизма. Когда в системе с двумя стехиометрическими бруттореакциями протекание сопряженной реакции уменьшает энтропию, условие (1.9) определяет верхний допустимый предел скорости сопряженной реакции:

$$\left|\mathbf{v}_{\Sigma 2}\right| \leq \left|\mathbf{A}_{r\Sigma 1}\mathbf{v}_{\Sigma 1}/\mathbf{A}_{r\Sigma 2}\right|.$$

Это позволяет связать чисто термодинамический параметр сопряженного процесса – химическое сродство – с важнейшей кинетической характеристикой процесса – скоростью реакции. При этом величину отношения $|v_{\Sigma 2}A_{r\Sigma 2}/v_{\Sigma 1}A_{r\Sigma 1}|$ можно рассматривать как энергетическую эффективность сопряжения, которая показывает, какая доля потенциала Гиббса сопрягающей реакции «вкладывается» в термодинамически запрещенную сопряженную.

Термодинамическое сопряжение возможно не только для химических реакций, но и для других термодинамических процессов, например переноса вещества, теплоты и т. п. Наличие верхнего допустимого предела энергетической эффективности сопряжения не является, естественно, свидетельством того, что сопряжение в системе реально имеет место. Как уже отмечалось, необходимым условием сопряжения химических брутто-реакций является наличие как минимум одного общего промежуточного компонента (интермедиата) в этих реакциях. Нахождение истинной величины сопряжения – отдельная и обычно очень конкретная задача (см. § 2.3).

В биологии термодинамическое сопряжение необходимо для обеспечения возможности использования живыми организмами энергии, выделяемой в реакциях клеточного метаболизма. Необратимые химические процессы в клетке вызывают деградацию свободной энергии системы в теплоту и приводят к необратимой диссипации (рассеянию) энергии. Однако сопряжение таких химических процессов с реакциями ассимиляции пищевых веществ компенсирует эти потери энергии. Тем самым обеспечивается возможность развития или жизнедеятельности клетки и запасания энергии, выделенной в ходе самопроизвольных метаболических реакций, в форме химических связей сложных биологических соединений и клеточных структур живого организма. При этом скорость общего производства энтропии d_iS / dt для сопряженных метаболических процессов внутри клетки всегда остается положительной.

§ 1.3. Движущие силы и скорости необратимых термодинамических процессов и соотношения между ними

1.3.1. Потоки термодинамических параметров и термодинамические силы

В общем случае локальная скорость производства энтропии в системе за счет внутренних превращений, отнесенная на единичный объем, может быть найдена из соотношения

$$\sigma = \frac{d_i(\rho s)}{dt} = \sum_i \frac{\partial(\rho s)}{\partial a_i} \frac{da_i}{dt},$$

где s – локальная энтропия, отнесенная к единице массы вещества системы (плотность распределения энтропии), ρ – плотность вещества в данной точке системы, a_i – локальное значение макроскопического термодинамического параметра a_i .

По определению, скорость изменения величины параметра аі

$$\frac{da_i}{dt} \equiv J_i$$

называют потоком термодинамического параметра a_i (процесса, характеризующегося параметрами a_i), а величину

$$T\frac{\partial(\rho s)}{\partial a_{i}} \equiv X_{i} -$$

термодинамической силой, сопряженной этому потоку и параметру а_i. В зависимости от природы параметра а_i величины X_i и J_i могут быть как скалярными, так и векторными.

Если *P* = T_σ – **локальная скорость диссипации энергии** (отнесенная на единичный объем), то, очевидно,

$$\boldsymbol{P} = T\sigma = \sum_{i} X_{i}J_{i} > 0$$
 .

Иногда термодинамические силы вводят непосредственно по отношению к величине $\sigma:~\widetilde{X}_i=\frac{\partial\sigma}{\partial a_i}$. При этом X_i = T \widetilde{X}_i .

Во всех случаях скорость производства энтропии, отнесенная на изотермическую единицу объема с температурой Т, описывается соотношением

$$\sigma = \frac{\mathsf{d}_i S}{\mathsf{d}t} = \sum_i \widetilde{\mathsf{X}}_i \mathsf{J}_i = (1/\mathsf{T}) \sum_i \mathsf{X}_i \mathsf{J}_i > 0.$$

Понятие термодинамической силы (сродства) Х_і является центральным для термодинамики неравновесных процессов, так как оно эквивалентно понятию движущей силы конкретного необратимого процесса. Термодинамические силы возникают при пространственной неоднородности системы (например, по температуре, концентрации, давлению и т. п.) или в пространственно-однородных системах с химически реакционно-способными компонентами, не достигшими термодинамического равновесия за счет соответствующих химических превращений.

§ 1.4. Потоки и термодинамические силы в пространственно однородных химически реакционноспособных системах

Типичным представителем неравновесной пространственно однородной системы является изотропная система с протекающей в ней химической реакцией. Использование приемов неравновесной термодинамики для химически реакционноспособных систем имеет свои особенности, поскольку, в отличие от процессов, например, тепло- и массопереноса, характеризующихся обычно непрерывным изменением температуры и концентраций (см. § 1.6), химические превращения эквивалентны переходам между **дискретными** состояниями, которым отвечают определенные реакционные группы. В случае протекания стехиометрической реакции іј в качестве описывающего ее термодинамического параметра обычно выступает химическая переменная ξ_{іі}. При этом

$$J_{\xi_{ij}}=\frac{d\xi_{ij}}{dt}\equiv v_{ij}$$

и, как было показано в разд. 1.2.2

$$X_{\xi_{ij}} = T \frac{\partial(\rho s)}{\partial \xi_{ij}} = -\Delta_r G_{ij} = A_{rij} \,. \label{eq:constraint}$$

Таким образом, для стехиометрических химических превращений термодинамическому потоку параметра ξ_{ij} соответствует скорость этой реакции v_{ij}, а термодинамической силе, сопряженной этому потоку, – текущее значение сродства A_{rij} реакции.

Ниже скорость химической реакции мы будем обычно относить, как это принято в химической кинетике, к числу актов превращений в **единице объема**; переход, при необходимости, к параметрам, характеризующим всю систему в целом, не составляет при этом никакого труда.

1.4.1. «Термодинамическая» форма записи кинетических уравнений

Выше показано, что в химических реакционноспособных системах термодинамические потоки параметров, описывающих превращения, непосредственно связаны со скоростью химических реакций. Взаимосвязь между скоростью химической реакции и физико-химическими параметрами системы (концентрацией реагентов, температурой и т.п.) является предметом специального раздела физической химии – химической кинетики.

Традиционно в химической кинетике главными параметрами являются константы скорости реакций и концентрации реагентов. Для термодинамического анализа наиболее эффективными оказываются параметры типа химического потенциала. Поэтому для рассмотрения химических превращений в термодинамике неравновесных процессов наиболее удобной является «термодинамическая» форма записи кинетических уравнений. Ниже приведены основные элементы использования этой записи.

Рассмотрим термически инициированную (спонтанно протекающую) элементарную химическую реакцию іј

$$\sum_{\alpha} \nu_{i\alpha} A_{\alpha} \to \sum_{\alpha} \nu_{j\alpha} A_{\alpha},$$

где A_{α} – компоненты реакции с концентрацией c_{α} ($\alpha = 1, 2,...,k$), а $v_{i\alpha}$ – стехиометрический коэффициент, с которыми этой компоненты входят в реакционную группу i.

В химической кинетике скорость \vec{v}_{ij} рассматриваемой реакции «слева направо», т. е. число актов превращений реакционной группы і в реакционную группу ј в единице объема и в единицу времени при протекании реакции при заданных температуре и давлении и сохранении распределения Больцмана в заселенности энергетических уровней переходного состояния (активированного комплекса) описывают законом действующих масс

$$ec{v}_{ij} = ec{k}_{ij} \prod_{\alpha} c^{v_{i\alpha}}_{\alpha}$$
 ,

где \vec{k}_{ii} – константа скорости реакции превращения і в j.

В общем случае $\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^{o} + RT \ln(\gamma_{\alpha} c_{\alpha})$, где $\gamma_{\alpha} - коэффици$ $ент активности вещества <math>A_{\alpha}$. Поэтому

$$c_{\alpha} = \frac{1}{\gamma_{\alpha}} exp\left(\frac{\mu_{\alpha} - \mu_{\alpha}^{o}}{RT}\right)$$

и выражение для скорости элементарной химической реакции любого порядка можно записать в следующем виде:

$$\vec{v}_{ij} = \vec{k}_{ij} \frac{1}{\prod_{\alpha} \gamma_{\alpha}^{v_{i\alpha}}} exp\left\{\frac{\sum_{\alpha} v_{i\alpha}(\mu_{\alpha} - \mu_{\alpha}^{o})}{RT}\right\} =$$

31

$$= \left\{ \vec{k}_{ij} \frac{1}{\prod_{\alpha} \gamma_{\alpha}^{v_{i\alpha}}} \exp\left(-\frac{\mu_{i}^{o}}{RT}\right) \right\} \exp\left(\frac{\mu_{i}}{RT}\right).$$
(1.13)

Здесь $\mu_i^o\equiv\sum_\alpha\nu_{i\alpha}\mu_\alpha^o$ и $\mu_i\equiv\sum_\alpha\nu_{i\alpha}\mu_\alpha$ соответствуют стандартно-

му и текущему значениям «химического потенциала» реакционной группы і в целом.

Введем обозначения

$$\epsilon_{ij} = \vec{k}_{ij} \exp(-\sum_{\alpha} v_{i\alpha} \mu_{\alpha}^{o} / RT) / \prod_{\alpha} \gamma_{\alpha}^{v_{i\alpha}} \equiv \equiv \vec{k}_{ij} \exp(-\mu_{i}^{o} / RT) / \prod_{\alpha} \gamma_{\alpha}^{v_{i\alpha}}.$$
(1.14)

И

$$\widetilde{\mathbf{n}}_{i} \equiv \exp(\mu_{i} / \mathbf{RT}) \equiv \exp\left(\sum_{\alpha=1}^{k} \nu_{i\alpha} \mu_{\alpha} / \mathbf{RT}\right) =$$
$$= \prod_{\alpha=1}^{k} \exp(\nu_{i\alpha} \mu_{\alpha} / \mathbf{RT}) = \prod_{\alpha=1}^{k} \widetilde{\mathbf{n}}_{\alpha}^{\nu_{i\alpha}}; \qquad (1.15)$$

При этом, очевидно,

$$\vec{v}_{ij} = \epsilon_{ij} \widetilde{n}_i \,.$$

Соответствие записи (1.13) и последующих соотношений необходимым размерностям осуществляется, как всегда в термодинамике, через выбор стандартных состояний.

Исходя из теории активированного комплекса, можно найти более детальное выражение для параметра ϵ_{ij} . Действительно, для скорости протекания элементарной химической реакции $i \rightarrow j$ теория активированного комплекса предсказывает следующую зависимость:

$$\vec{v}_{ij} = \chi_{ij} \frac{k_{\rm B}T}{h\gamma_{ij}^{\#}} \exp\left(-\Delta G_{ij}^{\#o} / RT\right) \prod_{\alpha=1}^{\kappa} (\gamma_{\alpha} c_{\alpha})^{\nu_{i\alpha}} , \qquad (1.16)$$

где $k_{\text{Б}}$ и h – константы Больцмана и Планка, а значение $\, \Delta G^{\text{#o}}_{ij} \,$

является разностью стандартных потенциалов Гиббса (например, образования) для нетермализованного переходного состояния (активированного комплекса) и исходных реагентов реакции:

$$\Delta G^{\text{\#o}}_{ij} = G^{\text{\#o}}_{ij} - \sum_{\alpha=1}^{k} v_{i\alpha} G^{o}_{\alpha} \equiv \mu^{\text{\#o}}_{ij} - \sum_{\alpha=1}^{k} v_{i\alpha} \mu^{o}_{\alpha} \equiv \mu^{\text{\#o}}_{ij} - G^{o}_{i} = \mu^{\neq o}_{ij} - \mu^{o}_{i}.$$

Здесь $\gamma_{ij}^{\#}$ – коэффициент активности (фугитивности) переходного состояния, а χ_{ij} – безразмерный коэффициент «проницаемости» активационного барьера. Выражение (1.16) можно переписать в виде

$$\vec{v}_{ij} = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \text{exp}\left(-\left.\mu_{ij}^{\text{\#}}\right/\text{RT}\right) \text{exp}\left(\sum_{\alpha=1}^{k} \nu_{i\alpha} \mu_{\alpha} \left/\text{RT}\right\right) = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \text{exp}\left(-\left.\mu_{ij}^{\text{\#}}\right/\text{RT}\right) \cdot \widetilde{n}_{i} \,,$$

где $\mu_{ij}^{\#} = \mu_{ij}^{\#o} + \text{RT} \ln \left(\gamma_{ij}^{\#} / \chi_{ij} \right) - «стандартный химический потенциал» активированного комплекса, учитывающий неидеальность среды. Отсюда$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{k_{\rm B}T}{h} \exp\left(-\mu_{ij}^{\#}/RT\right). \tag{1.17}$$

Таким образом, параметр ϵ_{ij} в первом приближении не зависит от стандартных термодинамических характеристик термализованных реагентов и зависит лишь от термодинамических характеристик нетермализованного переходного состояния.

Поэтому далее величины ϵ_{ij} будем называть **«усеченной»** константой скорости элементарного процесса ij. Величины ϵ_{ij} содержат динамические характеристики системы, которые зависят только от свойств переходного состояния («активированного комплекса») конкретной элементарной реакции ij. Как уже указывалось, для истинного элементарного процесса переходное состояние постулируется единственным.

В силу своего определения, ϵ_{ij} симметрично относительно перестановки индексов і и j, поскольку прямой и обратной

элементарной реакциям соответствует одно и то же переходное состояние.

Вывод о симметрии ϵ_{ij} может быть сделан и независимо из необходимости выполнения принципа детального равновесия. Действительно, рассмотрим произвольную элементарную реакцию іј с учетом ее обязательной обратимости

$$\sum_{\alpha=1}^{k} v_{i\alpha} A_{\alpha} \xrightarrow[]{k_{ij}} \overline{k}_{ji} \xrightarrow[]{\alpha=1} v_{j\alpha} A_{\alpha} . \qquad (1.18)$$

При этом **полная скорость** реакции, определяемая как скорость изменения химической переменной и учитывающая и прямой, и обратный каналы превращения, равна

$$v_{ij} = \frac{d\xi_{ij}}{dt}.$$

Это соответствует разности числа актов химических превращений в прямом и обратном направлении в единице объема и в единицу времени:

$$\mathsf{v}_{ij} = \frac{\mathsf{d}\xi_{ij}}{\mathsf{d}t} = \vec{\mathsf{v}}_{ij} - \vec{\mathsf{v}}_{ij} = \epsilon_{ij}\widetilde{\mathsf{n}}_i - \epsilon_{ji}\widetilde{\mathsf{n}}_j \,.$$

Поскольку для всех элементарных реакций, подчиняющихся правилу детальной обратимости и детального равновесия, $v_{ij} = 0$ при $\mu_i = \mu_j$ (или, что то же, при $\tilde{n}_i = \tilde{n}_j$), то с необходимостью $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$.

Как следствие

$$J_{ij} = v_{ij} = \varepsilon_{ij} (\widetilde{n}_i - \widetilde{n}_j). \qquad (1.19)$$

Выражение (1.19) имеет наглядный физический смысл и «автоматически» показывает, в какую сторону направлен химический процесс і \rightleftharpoons ј в зависимости от соотношения величин \tilde{n}_i и \tilde{n}_j . При $\tilde{n}_i > \tilde{n}_j$ процесс протекает слева направо, при обратном соотношении – справа налево. Это условие эквивалентно наличию положительного сродства реакции для заданного направления самопроизвольных химических превращений.

Величину $\tilde{n}_{\alpha} = \exp(\mu_{\alpha}/RT) = c_{\alpha}\gamma_{\alpha}\exp(\mu_{\alpha}^{o}/RT)$ в соответствии с рекомендацией ИЮПАК называют **«абсолютной активностью»** компонента A_{α} .

Для реакционных групп, включающих несколько компонентов, в силу указанной выше простой физической аналогии величину \tilde{n}_i удобно называть **термодинамическим напором** реакционной группы i.

Существенно, что разность логарифмов «напоров» \tilde{n}_i и \tilde{n}_j пропорциональна текущему термодинамическому сродству A_{rij} реакции между реакционными группами і и ј, т. е. термодинамической силе X_{ii} , отвечающей потоку J_{ii} :

$$X_{ij} = A_{rij} = -\Delta_r G_{ij} = \sum_{\alpha=1}^{k} v_{i\alpha} \mu_{\alpha} - \sum_{\alpha=1}^{k} v_{j\alpha} \mu_{\alpha} =$$

= $\mu_i - \mu_j = RT(\ln \widetilde{n}_i - \ln \widetilde{n}_j) = RT\ln(\widetilde{n}_i / \widetilde{n}_j).$ (1.20)

В случае равенства термодинамических напоров реакционных групп $\tilde{n}_i = \tilde{n}_j$ для всех возможных в системе реакций іј система находится в состоянии устойчивого термодинамического равновесия ($A_{rij} \equiv 0$) и поэтому, естественно, изменения химических переменных и суммарные скорости всех возможных реакций равны нулю.

На рис. 1.1 сопоставлены графические интерпретации протекания элементарной химической реакции в общепринятых «энергетических» и обсуждаемых «термодинамических» координатах. Заметим, что традиционные «энергетические» координаты всегда соответствуют фиксированной (обычно единичной) концентрации реагентов и поэтому отражают поведение **стандартных** значений отображаемых параметров. В то же время «термодинамические» координаты отражают протекание процесса в **реальных** условиях, не ограничиваемых стандартными значениями химических потенциалов или термодинамических напоров реагентов.



Рис. 1.1. Схематическое представление протекания элементарной реакции іј в традиционных энергетических координатах с активационным барьером (*a*) и в координатах «термодинамических напоров» \tilde{n}_i реагентов (*б*). В последнем случае реакцию можно представить как протекание жидкости между двумя бассейнами, разделенными мембраной с проницаемостью ε_{ij} ; приведены примеры для случаев протекания реакции как слева направо, так и в противоположном направлении (случаи *1* и *3* соответственно); случай *2* демонстрирует систему в термодинамическом равновесии

«Термодинамическая» («каноническая») форма записи кинетических уравнений оказывается удобной для совместного кинетико-термодинамического анализа обратимых химических процессов, особенно протекающих в стационарном режиме.

Обратим внимание, что

$$v_{ij} = \epsilon_{ij} \widetilde{n}_i \left\{ 1 - exp[(\mu_j - \mu_i) / RT] \right\} = \epsilon_{ij} \widetilde{n}_i \left\{ 1 - exp(-A_{rij} / RT) \right\}.$$

Таким образом, при A_{rij} > RT скорость элементарной реакции соответствует только прямому каналу реакции (от і к ј) и не зависит от обратного канала (от ј к і). Иными словами, приведенное неравенство является строгим условием **кинетической необратимости** процесса іј.

Очевидно, что скорость производства энтропии вследствие протекания элементарной термически инициированной реакции іј в единице объема рассматриваемой системы равна
$$\sigma_{ij} = \frac{v_{ij}A_{rij}}{T} = \frac{v_{ij}(\mu_i - \mu_j)}{T} = R\epsilon_{ij}(\widetilde{n}_i - \widetilde{n}_j)(\ln \widetilde{n}_i - \ln \widetilde{n}_j) \ge 0,$$

где σ_{ij} = 0 соответствует ситуации ñ_i = ñ_j, т. е. **парциальному** равновесию между реакционными группами і и j.

В системе с набором термически инициированных элементарных реакций полная скорость производства энтропии в единице объема оказывается равной

$$\sigma = \frac{R}{2} \sum_{i} \sum_{j} \varepsilon_{ij} (\widetilde{n}_{i} - \widetilde{n}_{j}) (\ln \widetilde{n}_{i} - \ln \widetilde{n}_{j}) \geq 0.$$

В качестве термодинамических параметров могут выступать не только химические переменные ξ_{ij} , но и концентрации c_{α} компонентов A_{α} . Если при этом обсуждается поток не по химической переменной ξ_{ij} , а **по концентрации химического компонента** A_{α} , то рассматриваемая элементарная реакция іј определяет только одну из составляющих потока по концентрации:

$$\begin{split} J_{ij}(\alpha) &\equiv \left(\frac{dc_{\alpha}}{dt}\right)_{ij} = v_{ij}(\alpha) = (v_{j\alpha} - v_{i\alpha})\frac{d\xi_{ij}}{dt} = \\ &= \epsilon_{ij}(v_{j\alpha} - v_{i\alpha})(\widetilde{n}_i - \widetilde{n}_j) \equiv \epsilon_{ij}(\widetilde{n}_i - \widetilde{n}_j)\frac{\partial(\ln\widetilde{n}_j - \ln\widetilde{n}_i)}{\partial\ln\widetilde{n}_{\alpha}}. \end{split}$$

Полный поток по концентрации компонента A_α (скорость реакции по компоненту A_α) слагается из всех возможных каналов превращения компонента A_α и равен

$$J(\alpha) \equiv \frac{dc_{\alpha}}{dt} = v_{\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j} J_{ij}(\alpha) = \frac{1}{2} \sum_{j} \sum_{j} (v_{j\alpha} - v_{i\alpha}) \frac{d\xi_{ij}}{dt} =$$
$$= \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j} (v_{j\alpha} - v_{i\alpha}) \varepsilon_{ij} (\widetilde{n}_{i} - \widetilde{n}_{j}) \equiv \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j} \varepsilon_{ij} (\widetilde{n}_{i} - \widetilde{n}_{j}) \frac{\partial (\ln \widetilde{n}_{j} - \ln \widetilde{n}_{j})}{\partial (\ln \widetilde{n}_{\alpha})} =$$

$$= \frac{1}{2RT} \sum_{i} \sum_{j} \epsilon_{ij} \big(\widetilde{n}_{i} - \widetilde{n}_{j} \big) \frac{\partial X_{ij}}{\partial (\ln \widetilde{n}_{\alpha})} \,.$$

Здесь, как и ранее, коэффициент 1/2 введен во избежание повторного учета слагаемых при суммировании по всем возможным каналам реакции, а переход от стехиометрических коэффициентов $v_{i\alpha}$ к частным производным по $\ln \tilde{n}_{\alpha}$ осуществлен в соответствии с определением параметра \tilde{n}_i (см. соотношение (1.15)), поскольку из определения \tilde{n}_i следует, что

$$\frac{\partial(\ln \widetilde{n}_{i})}{\partial(\ln \widetilde{n}_{\alpha})} = \frac{\partial\left(\sum_{\alpha} v_{i\alpha} \ln \widetilde{n}_{\alpha}\right)}{\partial(\ln \widetilde{n}_{\alpha})} = v_{i\alpha}.$$

Видно, что при протекании в системе нескольких реакций поток **по концентрации компонентов** в общем случае зависит **сразу от многих термодинамических сил** $X_{ij} \equiv A_{rij}$, т. е. величин сродства различных элементарных реакций.

Задаваясь конкретной схемой химических превращений и используя приведенные выше соотношения, несложно рассмотреть динамику химических превращений любой реакционноспособной системы и провести совместный кинетикотермодинамический анализ протекания процесса.

1.4.2. Связь между стационарной скоростью и термодинамическими силами для стехиометрического брутто-процесса, являющегося совокупностью мономолекулярных элементарных реакций

Выше показано, что протекание произвольной совокупности элементарных химических процессов в общем случае нельзя описать, используя только одну термодинамическую силу. Тем не менее в некоторых ситуациях с помощью единой термодинамической силы все же возможно описание стационарного протекания стехиометрического бруттопроцесса. Простейшим примером являются стехиометрические брутто-процессы, реализующиеся путем произвольной совокупности мономолекулярных элементарных превращений и протекающие в стационарном режиме относительно всех промежуточных компонентов-интермедиатов бруттопроцесса. Стационарная скорость такого брутто-процесса оказывается пропорциональной разности термодинамических напоров исходной и конечной реакционных групп. Иными словами, весь такой брутто-процесс с точки зрения кинетики и термодинамики можно рассматривать как одну эффективную элементарную реакцию.

Покажем справедливость этого серьезного утверждения на примере простейшей брутто-реакции

где R и P – исходный реагент и конечный продукт соответственно.

Пусть процесс осуществляется через один интермедиат Ү:

$$R \stackrel{\epsilon_1}{\longleftarrow} Y \stackrel{\epsilon_2}{\longleftarrow} P.$$

Действительно, в стационарном режиме по интермедиату Ү

$$\frac{d[\Upsilon]}{dt} = \varepsilon_1(\widetilde{R} - \widetilde{\Upsilon}) - \varepsilon_2(\widetilde{\Upsilon} - \widetilde{P}) = 0,$$
$$\widetilde{\Upsilon} = \frac{\varepsilon_1 \widetilde{R} + \varepsilon_2 \widetilde{P}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$$

И

$$v_{\Sigma P} = \frac{d[P]}{dt} = \varepsilon_2(\widetilde{Y} - \widetilde{P}) = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} (\widetilde{R} - \widetilde{P}) \equiv \varepsilon_{\Sigma}(\widetilde{R} - \widetilde{P}).$$

Здесь и далее [А] и Ã обозначают концентрацию и термодинамический напор реагента А соответственно.

Приведенное серьезное утверждение о связи между стационарной скоростью брутто-процесса и вызывающей его термодинамической силой легко обобщить и для случая **произвольной совокупности** мономолекулярных превращений интермедиатов. Наиболее просто и наглядно это можно сделать, исходя из полной аналогии между приведенной в (1.19) записью скорости элементарной химической реакции v_{ij} и законом Ома для силы тока l_{ij} между двумя точками электрической цепи i и j с электрическими потенциалами U_i и U_i:

$$I_{ij} = \frac{U_i - U_j}{R_{ii}} \equiv \sigma_{ij}(U_i - U_j).$$

Здесь R_{ij} и σ_{ij} – соответственно активное сопротивление и соответствующая ему электропроводность участка цепи между точками і и ј. Роль электрического потенциала в кинетическом уравнении (1.19) выполняют термодинамические напоры групп реагентов \widetilde{n}_i , в то время как параметр ϵ_{ij} оказывается

эквивалентным электропроводности о_{іі}.

В ситуации мономолекулярных или сводимых к ним процессов любой сложности указанная электротехническая аналогия дает возможность находить **стационарные** скорости химических реакций по компонентам *, используя для расчетов уравнения Кирхгофа для баланса втекающего и вытекающего тока во всех точках контакта электрической цепи с активной нагрузкой.

Действительно, рассмотрим стационарный брутто-процесс, в котором превращения реагента (группы реагентов) R в конечный продукт (группу продуктов) Р

R ≠ P

обеспечиваются за счет образования **произвольного** набора промежуточных соединений Y_i, участвующих в **произвольной** совокупности мономолекулярных превращений:

^{*} Под процессами, сводимыми к мономолекулярным, можно понимать немономолекулярные процессы со строго постоянными комбинациями параметров \tilde{n}_{α} , в которых заданное \tilde{n}_{α} присутствует не более чем в одном параметре \tilde{n}_i . Это позволяет считать параметр \tilde{n}_i полностью независимым параметром, даже если он в соответствии с выражением (1.15) является комбинацией параметров \tilde{n}_{α} для нескольких A_{α} или отражает немолекулярный процесс по заданному A_{α} .

$$\mathsf{R} \xrightarrow[\{\mathcal{E}_{\mathsf{R}i}]]{} \{\mathsf{Y}_i \xrightarrow[\{\mathcal{E}_{ij}\}]{} \mathsf{Y}_j\} \xrightarrow[\{\mathcal{E}_{\mathsf{P}j}\}]{} \mathsf{P}. \tag{1.21}$$

Здесь под символом {Y_i $\overline{\{\epsilon_{ij}\}}$ Y_j} понимается упомянутая произвольная совокупность промежуточных превращений (i,j = 1, ..., m), а под символами ϵ_{Ri} и ϵ_{jP} – усеченные константы скорости для превращений между группами реагентов R и Y_i и P и Y_i соответственно.

В режиме, стационарном по всем промежуточным компонентам Y_i,

$$v_{Y_i} \equiv \frac{d[Y_i]}{dt} = 0 ,$$

что соответствует равенству скоростей образования и расходования компонента Y_i.

Сопоставляя стационарные кинетические уравнения (в термодинамической записи) для концентраций интермедиатов системы (1.21) и уравнения Кирхгофа для втекания и вытекания тока во всех точках соединения эквивалентной электрической цепи, легко убедиться, что в электротехническом представлении совокупность реакций (1.21) опишется эквивалентной электрической схемой



Действительно, как в электрической цепи отсутствует накопление электрического заряда в точках контакта резисторов, так в стационарном по интермедиатам режиме с течением времени не происходит дополнительного накопления или расходования вещества интермедиатов.

В случае отсутствия возможности сводимости схемы превращений к мономолекулярным реакциям в некоторых точках «контакта» кинетических сопротивлений могут появиться стехиометрические коэффициенты, отличные от единицы. На языке электрических цепей это означает отсутствие баланса по втекающему и вытекающему току для данной точки, что приводит к нелинейностям и отклонению от канонической записи уравнений Кирхгофа.

Каждая точка сочленения резисторов на схеме (1.22) характеризуется своим потенциалом U_i, причем все точки связаны между собой соответствующими сопротивлениями R_{ij}. Некоторые из этих сопротивлений могут иметь бесконечно большую величину, что соответствует полному отсутствию химических превращений по данному маршруту.

Из элементарного курса физики известно, что суммарный электрический ток I₂, протекающий между точками R и P в электрической схеме типа (1.22), пропорционален разности электрических потенциалов между конечными точками цепи и равен

$$I_{\Sigma} = \sigma_{\Sigma}(U_{R} - U_{P}),$$

где σ_Σ – эффективная электропроводность суммарной цепи, рассчитываемая с помощью уравнений Кирхгофа и равная некоторой алгебраической комбинации величин только сопротивлений, находящихся между точками R и P.

Для химического процесса (1.21) это означает, что его суммарная скорость V_{ΣP} в стационарном по интермедиатам режиме также пропорциональна разности термодинамических напоров исходной и конечной реакционной групп и равна

$$v_{\Sigma P} \equiv \frac{d[P]}{dt} = \varepsilon_{\Sigma} (\widetilde{R} - \widetilde{P}), \qquad (1.23)$$

где \tilde{R} и \tilde{P} – значения термодинамических напоров реагентов и продуктов реакции, а ε_{Σ} – алгебраическая комбинация только параметров { ε_{Ri} , ε_{iP} , ε_{ij} }.

Таким образом, в стационарном режиме рассмотренное химическое брутто-превращение действительно может быть описано единой термодинамической силой $A_{r\Sigma RP} = \mu_R - \mu_P$. Это означает возможность «сведения» в рассматриваемом случае стационарного стехиометрического брутто-процесса к некоторой эффективной элементарной реакции.

Выражение (1.23) соответствует соотношению Хориути– Борескова, выведенному в 40-х гг. ХХ в. для частного случая стационарного протекания одномаршрутных каталитических реакций и гласящему, что полная скорость такого каталитического брутто-процесса может быть выражена как разность скоростей этого брутто-процесса в прямом (v⁺) и обратном (v⁻) направлениях:

 $\mathsf{V}_{\Sigma}=\mathsf{V}^{+}-\mathsf{V}^{-}\,,$

где в нашем случае $v^+ = \epsilon_\Sigma \widetilde{R}$, а $v^- = \epsilon_\Sigma \widetilde{P}$.

Хорошо известным следствием уравнений Кирхгофа является то, что электрический потенциал в каждой промежуточной точке і описывается выражением

$$U_i = U_R + (U_P - U_R) \delta_i,$$

где δ_i – некоторая алгебраическая комбинация только величин R_{ij} или σ_{ij} , отвечающая соотношению $0 \le \delta_i \le 1$. Это означает, что и в случае рассматриваемой химической реакции стационарные значения термодинамических напоров интермедиатов также являются **промежуточными между значениями** термодинамических напоров исходной и конечной реакционных групп:

$$\widetilde{\mathbf{Y}}_{i} = \widetilde{\mathbf{R}} + (\widetilde{\mathbf{P}} - \widetilde{\mathbf{R}})\delta_{i}, \qquad (1.24)$$

где δ_i – соответствующая данному промежуточному соединению алгебраическая комбинация величин { ϵ_{Ri} , ϵ_{jP} , ϵ_{ij} }, причем $0 \le \delta_i \le 1$.

Иными словами, при стационарном протекании химических процессов значения химических потенциалов интермедиатов обязаны находиться между значениями соответствующих величин для исходного реагента и конечного продукта. В ряде случаев коэффициенты ϵ_{Σ} и δ_i могут быть выписаны в простом аналитическом виде. Например, пусть бруттопроцесс осуществляется через цепочку последовательных мономолекулярных превращений интермедиатов Y_i:

$$R \stackrel{\epsilon_{R1}}{\rightleftharpoons} Y_1 \stackrel{\epsilon_{12}}{\rightleftharpoons} Y_2 \stackrel{\epsilon_{13}}{\rightleftharpoons} \dots \stackrel{\epsilon_{m-1,m}}{\rightleftharpoons} Y_m \stackrel{\epsilon_{m,P}}{\rightleftharpoons} P.$$

Данной цепочке превращений в электротехнической аналогии соответствует цепочка последовательно соединенных сопротивлений. Поэтому очевидно, что общее сопротивление цепи

$$\mathsf{R}_{\Sigma} = \sum \mathsf{R}_{\mathsf{i}} \iff \frac{1}{\varepsilon_{\Sigma}} = \frac{1}{\varepsilon_{\mathsf{R}1}} + \frac{1}{\varepsilon_{\mathsf{m}\mathsf{P}}} + \sum_{\mathsf{i}=1}^{\mathsf{m}-1} \frac{1}{\varepsilon_{\mathsf{i},\mathsf{i}+1}} \equiv \sum_{\mathsf{i}=0}^{\mathsf{m}} \frac{1}{\varepsilon_{\mathsf{i},\mathsf{i}+1}}$$

И

$$\delta_i = \epsilon_\Sigma \cdot \sum_{j=0}^{i-1} \, \frac{1}{\epsilon_{j,j+1}} \ , \label{eq:delta_integral}$$

где $\epsilon_{0,1} \equiv \epsilon_{R,1}$, $\epsilon_{m,m+1} \equiv \epsilon_{m,P}$. Приведенные уравнения соответствуют утверждению о сложении кинетических сопротивлений при последовательных химических превращениях.

Очевидно, что для рассматриваемой последовательности превращений термодинамические напоры и, следовательно, химические потенциалы интермедиатов в стационарном состоянии **должны последовательно понижаться** при переходе от предыдущего интермедиата к последующему. В случае когда обсуждаемое брутто-превращение может осуществляться параллельно по нескольким каналам (маршрутам) последовательных элементарных превращений, указанное соотношение между стационарными значениями химических потенциалов интермедиатов должно соблюдаться для каждого из возможных каналов брутто-реакции.

Приведенные рассуждения имеют исключительно важное значение, поскольку из них следует, что в стационарном состоянии анализ любого брутто-процесса, состоящего из произвольной совокупности мономолекулярных (или сводимых к ним) превращений, может быть заменен анализом лишь одной эффективной мономолекулярной реак**ции.** Существенно, что этот вывод является общим и справедливым для любой удаленности системы от термодинамического равновесия.

Сходные особенности стационарного протекания процесса оказываются характерными и для некоторых брутто-реакций с немономолекулярными промежуточными превращениями.

Так, стационарная скорость брутто-процесса пропорциональна разности термодинамических напоров исходной и конечной реакционных групп **для любых схем** с промежуточными превращениями, **линейными по интермедиатам**. Однако при этом значение ε_{Σ} может зависеть не только от ε_{ij} , но и от термодинамических напоров отдельных исходных или конечных реактантов.

Пример простой схемы превращений, линейных по интермедиатам

Продемонстрируем сказанное на примере брутто-процесса

$$\mathsf{R}_1 + \mathsf{R}_2 \quad \rightleftarrows \quad \mathsf{P}, \tag{1.24}$$

осуществляющегося по схеме, включающей один интермедиат Y:

$$R_{1} \stackrel{\epsilon_{1}}{\swarrow} Y,$$

$$Y + R_{2} \stackrel{\epsilon_{2}}{\rightleftharpoons} P.$$
(1.25)

Скорость брутто-процесса

$$v_{\Sigma P} = \frac{d[P]}{dt} = \varepsilon_2 (\widetilde{Y} \cdot \widetilde{R}_2 - \widetilde{P}),$$

где в стационарном по интермедиату Ү случае

$$\frac{d[\mathbf{Y}]}{dt} = \varepsilon_1(\widetilde{\mathbf{R}}_1 - \widetilde{\mathbf{Y}}) - \varepsilon_2(\widetilde{\mathbf{Y}} \cdot \widetilde{\mathbf{R}}_2 - \widetilde{\mathbf{P}}) = 0,$$
$$\widetilde{\mathbf{Y}} = \frac{\varepsilon_1 \widetilde{\mathbf{R}}_1 + \varepsilon_2 \widetilde{\mathbf{P}}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \widetilde{\mathbf{R}}_2}.$$

Отсюда

$$v_{\Sigma P} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \widetilde{R}_2} (\widetilde{R}_1 \cdot \widetilde{R}_2 - \widetilde{P}) \equiv \varepsilon_{\Sigma} (\widetilde{R}_1 \cdot \widetilde{R}_2 - \widetilde{P})$$
(1.26)

где

$$\varepsilon_{\Sigma} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \widetilde{\mathsf{R}}_2}$$

В более общем случае для брутто-процесса

$$R_1 + R_2 \rightleftharpoons P$$
,

осуществляющегося по схеме

$$\begin{array}{c} \mathsf{R}_{1} \rightleftarrows \{\mathsf{Y}_{1i}\}, \\ \mathsf{X}_{i} + \mathsf{R}_{2} \rightleftarrows \{\mathsf{Y}_{2i}\}, \\ \{\mathsf{Y}_{2i}\} \rightleftarrows \mathsf{P}, \end{array}$$

линейной относительно интермедиатов Y_{1i} (i = 1, ...), участвующих в произвольных мономолекулярных превращениях $\{Y_{1i}\}$ и $\{Y_{2j}\}$:

$$v_{\Sigma P} \equiv \frac{d[P]}{dt} = \epsilon_{\Sigma} \left\{ \widetilde{R}_1 \cdot \widetilde{R}_2 - \widetilde{P} \right\} \ . \label{eq:v_prod}$$

Здесь ε_{Σ} – также комбинация параметров ε_{ij} и \widetilde{R}_2 .

Таким образом, это также соответствует соотношению Хориути–Борескова

$$\mathbf{v}_{\Sigma\mathsf{P}}=\mathbf{v}^{+}-\mathbf{v}^{-},$$

где $v^+ = \epsilon_{\Sigma} \widetilde{R}_1 \widetilde{R}_2$, а $v^- = \epsilon_{\Sigma} \widetilde{P}$.

Для нелинейных по интермедиатам схем превращений соотношения Хориути–Борескова в общем случае могут не выполняться.

Пример простой схемы превращений, нелинейных по интермедиатам

Покажем невыполнение соотношения Хориути–Борескова на примере брутто-процесса

осуществляющегося по простой схеме, нелинейной относительно интермедиата Y:

$$R \stackrel{\epsilon_1}{\stackrel{\epsilon_2}{\longleftarrow}} Y, \qquad (1.28)$$
$$Y + Y \stackrel{\epsilon_2}{\stackrel{\epsilon_2}{\longleftarrow}} P.$$

Скорость брутто-процесса при его стационарном протекании

$$V_{\Sigma P} \equiv \frac{d[P]}{dt} = \varepsilon_2 (\widetilde{Y}^2 - \widetilde{P}) = \frac{\varepsilon_1}{2} (\widetilde{R} - \widetilde{Y}).$$

Для стационарного состояния относительно интермедиата

$$\frac{d[\mathbf{Y}]}{dt} = \varepsilon_1(\widetilde{\mathbf{R}} - \widetilde{\mathbf{Y}}) - 2\varepsilon_2(\widetilde{\mathbf{Y}}^2 - \widetilde{\mathbf{P}}) = 0.$$

Введем новую переменную

$$\delta \equiv \widetilde{\mathsf{R}} - \widetilde{\mathsf{Y}} \ ,$$

откуда

$$\widetilde{\mathbf{Y}} = \widetilde{\mathbf{R}} - \delta$$
.

Из условия стационарности

$$\varepsilon_1 \delta - 2\varepsilon_2 (\tilde{\mathsf{R}}^2 - 2\tilde{\mathsf{R}}\delta + \delta^2 - \tilde{\mathsf{P}}) = 0 , \qquad (1.29)$$

или

$$\delta^{2} - \left(2\widetilde{R} + \frac{\varepsilon_{1}}{2\varepsilon_{2}}\right)\delta + (\widetilde{R}^{2} - \widetilde{P}) = 0.$$
 (1.30)

Решая данное квадратичное относительно δ уравнение, получаем

$$\delta_{1,2} = \left(\widetilde{\mathsf{R}} + \frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2}\right) \pm \sqrt{\left(\widetilde{\mathsf{R}} + \frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2}\right)^2 - (\widetilde{\mathsf{R}}^2 - \widetilde{\mathsf{P}})} \ . \tag{1.31}$$

Оба решения относительно корня δ соответствуют действительным и положительным значениям. Однако если бруттореакция протекает, например, слева направо, то в стационарном состоянии с необходимостью $\widetilde{\mathsf{R}} > \widetilde{\mathsf{Y}}$ и $\widetilde{\mathsf{Y}}^2 > \widetilde{\mathsf{P}}$ и, сле-

довательно, 0 < δ < \widetilde{R} . Поскольку при этом δ_1 > \widetilde{R} , то физиче-

ским смыслом обладает только одно решение $\delta = \delta_2 < \widetilde{\mathsf{R}}$.

Поскольку

$$V_{\Sigma P} = \frac{\varepsilon_1}{2} \delta$$
,

очевидно, что стационарная скорость брутто-процесса в общем случае не пропорциональна $(\widetilde{R}^2 - \widetilde{P})$, т. е. разности термодинамических напоров исходной и конечной реакционных групп. Иными словами, соотношения Хориути–Борескова для нелинейных по интермедиатам систем в общем случае действительно могут не выполняться.

Существенно, однако, что **невыполнение** соотношения Хориути–Борескова происходит **лишь** в ситуации, когда брутто-процесс протекает **вдали от равновесия для бруттопроцесса**. Для процесса «слева направо» это соответствует $2\mu_{R} - \mu_{P} > RT$, или $\tilde{R}^{2} >> \tilde{P}$.

В то же время вблизи равновесия, когда $\widetilde{R}^2 \approx \widetilde{P}$ или, более конкретно в нашем случае,

$$\widetilde{\mathsf{R}}^2 - \widetilde{\mathsf{P}} << \left(\widetilde{\mathsf{R}} + \frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2}\right)^2,$$

из выражения (1.31) следует

$$\delta = \delta_2 \approx \widetilde{\mathsf{R}} + \frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2} - \left(\widetilde{\mathsf{R}} + \frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2}\right) \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{\widetilde{\mathsf{R}}^2 - \widetilde{\mathsf{P}}}{\left(\widetilde{\mathsf{R}}^2 + \frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2}\right)} \right\} = \frac{2\varepsilon_2(\widetilde{\mathsf{R}}^2 - \widetilde{\mathsf{P}})}{\varepsilon_1 + 4\varepsilon_2 \widetilde{\mathsf{R}}}.$$

Отсюда

$$v_{\Sigma P} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 4\varepsilon_2 \widetilde{R}} (\widetilde{R}^2 - \widetilde{P}). \qquad (1.32)$$

Таким образом, вблизи равновесия соотношения Хориути– Борескова выполняются всегда, а с точки зрения кинетикотермодинамического анализа брутто-процесс может быть заменен одной эффективной элементарной реакцией между исходной и конечной реакционными группами. Заметим, что соотношение (1.32) справедливо для протекания процесса вблизи равновесия и в обратном направлении, «справа налево».

Анализ стационарной скорости брутто-процесса для системы вдали от равновесия несколько более сложен. Например, при протекании процесса «слева направо» и $\tilde{R}^2 >> \tilde{P}$ уравнение (1.30) упрощается:

$$\delta^2 - \left(2\widetilde{R} + \frac{\epsilon_1}{2\epsilon_2}\right)\delta + \widetilde{R}^2 = 0.$$

Видно, что при $\widetilde{R} >> \frac{\epsilon_1}{4\epsilon_2}$

И

$$v_{\Sigma P} \approx \frac{\varepsilon_1}{2} \widetilde{R}$$
.

Это соответствует просто скорости кинетически необратимой мономолекулярной реакции

 $P \rightarrow P$

В то же время при
$$\widetilde{\mathsf{R}} \ll \frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2}$$

 $\delta \approx \frac{2\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \widetilde{\mathsf{R}}^2$

и

$$V_{\Sigma P} \approx \epsilon_2 \widetilde{R}^2$$
,

что формально соответствует скорости бимолекулярной кинетически необратимой реакции

 $\mathsf{R} + \mathsf{R} \ \rightarrow \ \mathsf{P}.$

При протекании реакции вдали от равновесия «справа на-лево»

49

физический смысл имеет решение

$$\delta = \delta_2 < 0.$$

Очевидно при этом, что если

$$\widetilde{\mathsf{P}} >> \left(\widetilde{\mathsf{R}} + \frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2}\right)^2,$$

то

$$\delta\approx -\sqrt{\widetilde{P}}$$

и, следовательно,

$$V_{\Sigma P} \approx -\frac{\varepsilon_1}{2}\sqrt{\widetilde{P}}$$
.

Полученное выражение формально соответствует воздействию движущей силы гипотетической кинетически необратимой стехиометрической реакции

$$\frac{1}{2}P \rightarrow R$$
.

Каталитические брутто-реакции

Для схем, линейных по интермедиатам, выражения типа (1.23) справедливы в широком диапазоне условий протекания различных брутто-реакций, в том числе каталитических и вдали от термодинамического равновесия даже по отдельным элементарным стадиям. Поэтому для многих не слишком сложных схем каталитических превращений стационарную скорость v_{Σ} брутто-процесса также можно считать пропорциональной разности термодинамических напоров исходных реагентов и конечных продуктов реакции. Это совпадает с уже упоминавшимся соотношением Хориути–Борескова

$$\mathbf{V}_{\Sigma}=\mathbf{V}^{+}-\mathbf{V}^{-},$$

которое описывает зависимость стационарной скорости многих каталитических процессов от степени их термодинамической неравновесности. Здесь, как и ранее, v⁺ и v⁻ – стационарные скорости процесса в «прямом» и «обратном» направлении.

Существенно, однако, что, в отличие от рассмотренных выше схем, в случае каталитических превращений значения термодинамических напоров каталитических интермедиатов должны быть связаны между собой соотношением массобаланса по каждому типу активных центров. В результате это приводит к дополнительным особенностям в кинетике каталитических брутто-процессов.

Тем не менее в случае близости каталитической системы к термодинамическому равновесию для любой сколь угодно сложной каталитической схемы, в том числе включающей и немономолекулярные превращения интермедиатов, стационарная скорость каталитического брутто-процесса, очевидно, также с необходимостью пропорциональна сродству сопрягающей, т. е. катализируемой реакции (см. примеры в разд. 1.5.7).

Направление изменения химических потенциалов интермедиатов

При стационарном протекании процесса направление изменения μ_i для интермедиатов Y_i , как и соотношения между \widetilde{Y}_i , всегда жестко детерминированы.

Так, для схемы с последовательными мономолекулярными превращениями интермедиатов значения μ_i (и, следовательно, \widetilde{Y}_i) всегда уменьшаются только в одну сторону – от химического потенциала исходного реагента к конечному продукту (рис. 1.2, 1.3).



Рис. 1.2. Диаграмма изменения химического потенциала реактантов при стационарном режиме протекания реакции R \rightleftharpoons Y₁ \rightleftharpoons Y₂ \rightleftharpoons P. Минимумы в традиционном профиле потенциальной энергии соответствуют стандартным химическим потенциалам образования термализованных интермедиатов. В действительности химические превращения интермедиатов происходят при стационарных значениях μ_{Y_1} и μ_{Y_2} (помечены жирными линиями) и их скорость зависит от разности соответствующих термодинамических напоров и значений усеченных констант скорости ϵ_{ij} (последние являются функциями только стандартных химических потенциалов $\mu_{ij}^{\neq 0}$ переходных состояний)



Рис. 1.3. Мир «гор» стандартных химических потенциалов переходных состояний и «озер» стационарных химических потенциалов интермедиатов для системы с множественностью путей возможных превращений исходного реагента R в конечный продукт Р. Уровни поверхности стационарных озер понижаются постепенно от реагента к продукту

Важно, что в стационарном состоянии значения химических потенциалов реакционных групп обязаны уменьшаться ступенчатым образом в направлении конечных продуктов, причем эти значения лежат между химическими потенциалами реагентов и продуктов. Таким образом, любые химические превращения интермедиатов описываются превращениями только между указанными стационарными значениями химических потенциалов. Образно утверждая, можно сказать, что в стационарном состоянии интермедиаты аккумулируют энергию Гиббса основной реакции, увеличивая свой стационарный химический потенциал (например, за счет возрастания концентрации интермедиата) выше уровня потенциала конечного продукта до уровня, определяемого усеченными константами скорости ε_{ij} химических реакций, т. е. стандартными характеристиками соответствующих переходных состояний.

§ 1.5. Кинетико-термодинамический анализ стационарного протекания сложных брутто-реакций

Термодинамическая форма записи кинетических уравнений позволяет осуществлять полезный кинетико-термодинамический анализ влияния различных термодинамических параметров на стационарную скорость даже сложных бруттопроцессов.

Рассмотрим конкретные примеры такого анализа.

1.5.1. Независимость стационарной скорости некаталитической реакции от стандартных значений термодинамических параметров интермедиатов*

Выше было показано, что в случае брутто-реакции

R ₹ P,

осуществляющейся по схеме, линейной относительно интермедиатов, в стационарном режиме

^{*} Для каталитических превращений приведенный ниже вывод в общем случае может оказаться не справедливым (см. ниже разд. 1.5.7).

$$v_{\Sigma} = \varepsilon_{\Sigma} (\widetilde{R} - \widetilde{P}).$$

При этом ε_{Σ} определяется значениями термодинамических параметров переходных состояний и стандартных параметров для исходных и конечных реагентов, но не непосредственно термализованных интермедиатов. Поэтому из выражений типа (1.23) и (1.26) следует вывод о том, что стационарная скорость сложной реакции, составленной из произвольной совокупности превращений, линейных относительно интермедиатов, не зависит от стандартных значений термодинамических параметров упомянутых интермедиатов и определяется только разностью термодинамических напоров реагента и продукта, а также стандартными термодинамическими параметрами переходных состояний между различными реакционными группами.

Упомянутая особенность стационарного состояния химических систем, претерпевающих эволюцию в виде произвольной совокупности только мономолекулярных (или сводимых к ним) превращений, а также превращений, линейных относительно интермедиатов, имеет большое значение для упрощения анализа сложных химических процессов методами неравновесной термодинамики.

При стационарном протекании процессов могут иметь место **частичные (парциальные) термодинамические равновесия**. В отличие от настоящих (полных) равновесий в граничные условия парциальных равновесий входят химические потенциалы интермедиатов (т. е. концентрации интермедиатов), значения которых определяются самим стационарным состоянием.

Существенное значение имеют изменения величин термодинамических напоров для реакционных групп в конкретной элементарной реакции. Очевидно, что сильное различие величин \tilde{n}_i и \tilde{n}_i будет наблюдаться при $\mu_i - \mu_i \ge RT$.

При этом при больших (по сравнению с RT) перепадах в значениям μ_i и μ_j конкретная реакция может стать кинетически необратимой. Отнесение какой-либо элементарной стадии сложной реакции *a priori* к числу кинетически необратимых является, как будет видно далее, крайне небезобидной процедурой для выводов, которые могут последовать из чисто кинетического анализа схем химических превращений.

1.5.2. Критерии кинетической необратимости химических реакций

Совместный кинетико-термодинамический анализ позволяет легко найти корректные термодинамические критерии для широко используемого понятия кинетической необратимости химических реакций. Кинетическая необратимость эквивалентна утверждению, что скорость обратной реакции пренебрежимо мала по сравнению со скоростью той же реакции в прямом направлении.

Очевидно, что для элементарной реакции іј утверждение

$$\mathbf{v}_{ij} = \varepsilon_{ij} (\widetilde{\mathbf{n}}_i - \widetilde{\mathbf{n}}_j) \approx \varepsilon_{ij} \widetilde{\mathbf{n}}_i,$$

эквивалентно ситуации $\,\widetilde{n}_{\!_{i}} >> \widetilde{n}_{\!_{j}}$. Поскольку $\,\mu_{j} = \mu_{i} - A_{_{rij}}\,$, то

$$\mathbf{v}_{ij} = \exp\left(\frac{\mu_i}{\mathsf{RT}}\right) - \exp\left(\frac{\mu_j}{\mathsf{RT}}\right) = \varepsilon_{ij} \widetilde{\mathbf{n}}_i \left[1 - \exp\left(-\frac{\mathsf{A}_{rij}}{\mathsf{RT}}\right)\right]. \tag{1.32}$$

Поэтому очевидно, что корректным термодинамическим критерием возникновения кинетической необратимости некоторой стадии в цепочке химических превращений является значительное (по сравнению с величиной RT) изменение химического потенциала реакционных групп, соответствующих этой стадии, т. е. A_{rij} > RT.

Графически в кинетических схемах кинетическую необратимость принято обозначать одной стрелкой «→», в то время как возможность кинетической обратимости обозначается двойной стрелкой « → ».

Для сложной схемы, если известны перепады химических потенциалов на отдельных стадиях, всегда можно осуществить разбиение всей цепочки превращений на кинетически обратимые и кинетически необратимые (рис. 1.4).



Рис. 1.4. Разбиение цепочки последовательных превращений на группы с кинетической «необратимостью» между группами. При протекании реакции «слева направо» превращения 23, 34, 45, 67, 7Р могут рассматриваться как кинетические необратимые, в то время как для превращений R1, 12 и 56 всегда необходимо учитывать кинетическую обратимость. Разность между значениями стационарных химических потенциалов промежуточных состояний для первых групп превращений больше RT, в то время как для вторых групп – меньше RT (масштаб указан справа вверху)

Важным следствием данного рассмотрения является очевидное существование обычно не учитываемого **ограничения** на максимально возможное число кинетически необратимых стадий в последовательности стационарных химических реакций. А именно поскольку в стационарных последовательных химических превращениях полное сродство A_{гΣ} суммарной брутто-реакции равно сумме сродств всех элементарных стадий

$$A_{r\Sigma} = \Sigma A_{rij}$$

то максимальное число кинетически необратимых стадий не может превышать величины $m = (\mu_{R} - \mu_{P})/RT = A_{rs}/RT$.

Существенно, что это казалось бы очевидное ограничение довольно сложно получить, оставаясь в рамках чисто кинетического подхода.

1.5.3. Скорость-лимитирующая, скоростьопределяющая и скорость-контролирующая стадии при стационарном протекании брутто-реакции. Скорость-определяющие параметры

Понятие скорость-лимитирующей стадии в последовательности химических превращений обычно ассоциируют с понятием «узкого горла». В рамках классический химической кинетики дать последовательное математическое определение понятию «узкого горла» практически невозможно. Однако возможно определить понятие скорость-контролирующей стадии процесса.

По определению ИЮПАК, скорость-контролирующей (скорость-определяющей) стадией в брутто-реакции является элементарная реакция, константа скорости которой производит наибольшее – большее, чем другие константы скорости – влияние на результирующую скорость брутто-реакции.

Формально скорость-контролирующую стадию можно выявить на основе сопоставления значений скоростьконтролирующего фактора CF_i для разных стадий бруттопроцесса:

$$CF_{i} = (\partial \ln v_{\Sigma} / \partial \ln k_{i})_{K_{i}, k_{j}, j \neq i}, \qquad (1.33)$$

где v₂ – результирующая скорость брутто-реакции, k_i является константой скорости элементарной реакции i, K_j – константой равновесия элементарной реакции j. Скоростьконтролирующей стадией является стадия с наибольшим значением CF_i.

Заметим, однако, что в общем случае выражение (1.33) содержит математический нонсенс: так как реакционные группы прямой и обратной реакций одинаковы, для элементарной реакции і всегда существует обратная ей реакция і' с жесткой взаимосвязью значений констант скорости

$$\mathbf{k}_{i} = \mathbf{k}_{i}'\mathbf{K}_{i} = \mathbf{k}_{i}'\exp(-\Delta_{r}\mathbf{G}_{i}^{o}/\mathbf{RT}) = \mathbf{k}_{i}'\exp(\mathbf{A}_{ri}^{o}/\mathbf{RT}).$$

Здесь $\Delta_r G_i^o$ – разность между стандартными значениями энергий Гиббса реагентов реакции і и і'. В результате в выра-

жении (1.33) математически невозможно взять производную по k_i в условиях фиксации значения k_i'.

Таким образом, для выполнения условий математической корректности необходимо учитывать термодинамическую взаимосвязь значений некоторых констант скорости, что препятствует прямому использованию выражения (1.33).

При классическом подходе к химической кинетике разрешение этой проблемы может быть найдено в ситуации, когда все стадии брутто-процесса можно разделить на две категории: быстрые (т. е. приводящие к парциальным динамическим равновесиям некоторых элементарных реакций) и более медленные (для участников которых состояние далеко от термодинамического равновесия). В таком случае скорость реакции оказывается функцией параметров k_i только прямой реакции оказывается функцией параметров k_i только прямой реакции для медленных стадий и K_i – для быстрых стадий. Как следует из предыдущего обсуждения, такое разделение стадий возможно только в ситуации, когда медленная элементарная реакция протекает вдали от термодинамического равновесия и является поэтому кинетически необратимой, т. е. позволяет рассматривать только прямую реакцию і и не рассматривать обратную реакцию i' вовсе.

Если последнее условие выполняется, из выражения (1.33) можно получить два независимых выражения:

$$\mathsf{CF}_{\mathsf{K}\mathsf{UH},i} = (\partial \mathsf{Inv}_{\Sigma} / \partial \mathsf{Ink}_{i})_{\mathsf{k}_{i},\mathsf{K}_{i},j\neq i,l\neq i}$$
(1.34)

И

$$CF_{\text{терм},i} = (\partial \ln v_{\Sigma} / \partial \ln K_{i})_{k_{j},K_{i},j \neq i, l \neq i} .$$
(1.35)

Здесь символ CF_{кин} использован для обозначения влияния реально кинетических параметров – констант скорости k_i, контролирующих скорость брутто-реакции. Символ CF_{терм} обозначает влияние быстрых равновесных стадий, которые контролируют скорость брутто-реакции не через кинетические, а через термодинамические параметры типа констант равновесия K_i.

В общем случае разделить *a priori* элементарные реакции по категориям «быстрых» и «медленных» представляется не-

возможным и, таким образом, проблема нахождения скорость-контролирующих стадий брутто-процесса оказывается достаточно неясной.

Использование термодинамической формы записи кинетических уравнений позволяет реализовать последовательный подход к нахождению скорость-определяющих параметров. Это связано с возможностью разделения влияния стандартных термодинамических параметров переходных состояний (через параметры ε_{ij}) и термодинамических параметров тер-

мализованных интермедиатов реакции (через параметры \tilde{n}_{α}). Такой анализ может быть очень существенным для решения многих практически важных проблем, поскольку вопрос: «Какие параметры определяют скорость процесса ?» — обычно сводится к вопросу: «Что является наиболее важным: энергетические параметры переходного состояния или энергетические параметры термализованных реактантов ?»

Действительно, выражая скорость реакции через параметры ϵ_{ij} и \tilde{n}_i , легко разделить влияние стандартных термодинамических параметров переходных состояний и термодинамических параметров термализованных реактантов (которыми могут быть как исходные реактанты, так и интермедиаты процесса). В этом случае целесообразно обсуждать два типа скорость-контролирующих факторов CF':

1) скорость-контролирующие факторы, зависящие от переходных состояний элементарных реакций іј:

$$\mathsf{CF}'_{\mathsf{nep }ij} = \left(\partial \ln \mathsf{v}_{\Sigma} / \partial \ln \varepsilon_{ij} \right)_{\varepsilon_{\mathsf{kl}},\,\mu_{\mathsf{m}},\,\mathsf{kl}\neq ij\,(\mathsf{k},\mathsf{l},\mathsf{m}=1,\ldots)}; \tag{1.36}$$

2) скорость-контролирующие факторы, зависящие от стандартных параметров термализованных реактантов A_α:

$$\mathsf{CF}'_{\mathsf{терм}\,\alpha} = \left(\partial \ln \mathsf{v}_{\Sigma} / \partial \ln \widetilde{\mathsf{n}}^{\mathsf{o}}_{\alpha} \right)_{\varepsilon_{ij},\mu_{\beta}\,(\beta\neq\alpha)},\tag{1.37}$$

где $\widetilde{n}_{\alpha}^{o} \equiv exp \left(\mu_{\alpha}^{o} \, / \, RT \right).$

Существенно, что в указанном виде выражения для CF' не имеют «математических» противоречий, связанных с отме-

ченной выше связью констант скорости прямой и обратной реакции.

Ниже продемонстрирована возможность использования данного подхода для нахождения скорость-контролирующих параметров в нескольких примерах простых реакционных схем при стационарном протекании реакции.

1.5.4. Скорость-определяющие параметры для последовательности мономолекулярных реакций

Рассмотрим простейшую брутто-реакцию

где R и P – исходный реагент и конечный продукт соответственно, а реакция протекает через один интермедиат Y:

$$\begin{array}{ccc} R \stackrel{\epsilon_1}{\swarrow} Y, \\ Y \stackrel{\epsilon_2}{\bigstar} P. \end{array}$$

Выше было показано, что стационарная скорость v_{Σ} такой брутто-реакции

$$v_{\Sigma} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{\varepsilon_{1}\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2}} (\widetilde{R} - \widetilde{P}). \qquad (1.38)$$

Из выражения (1.38) видно, что при условии ε₁ << ε₂

$$v_{\Sigma} \approx \epsilon_1 (\widetilde{R} - \widetilde{P}),$$

т. е. скорость-определяющей является первая стадия.

Вторая стадия является скорость-определяющей при ε₁ >> ε₂. При этом

$$V_{\Sigma} \approx \varepsilon_2 (\widetilde{R} - \widetilde{P}).$$

В более общем случае, когда брутто-процесс состоит из последовательных мономолекулярных превращений:

$$R \stackrel{\epsilon_{R1}}{\rightleftharpoons} Y_1 \stackrel{\epsilon_{12}}{\rightleftharpoons} Y_2 \stackrel{\epsilon_{23}}{\rightleftharpoons} \dots \stackrel{\epsilon_{nP}}{\rightleftharpoons} Y_n \stackrel{\epsilon_{nP}}{\rightleftharpoons} P, \qquad (1.39)$$

где Y_i – термализованные интермедиаты, стационарная скорость суммарного процесса выражается соотношением

$$v_{\Sigma} \equiv \frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[R]}{dt} = \varepsilon_{\Sigma} \left(\widetilde{R} - \widetilde{P} \right), \qquad (1.40)$$

где [R] и [P] - концентрации исходного и конечного реагентов, а

$$\frac{1}{\varepsilon_{\Sigma}} = \frac{1}{\varepsilon_{R1}} + \frac{1}{\varepsilon_{12}} + \frac{1}{\varepsilon_{23}} + \dots + \frac{1}{\varepsilon_{n-1,n}} + \frac{1}{\varepsilon_{nP}}.$$
 (1.41)

Первым очень важным следствием, которое следует из соотношений (1.39)–(1.40), является уже упоминавшийся вывод о том, что стационарная скорость последовательных мономолекулярных реакций вообще не зависит от стандартных термодинамических параметров термализованных интермедиатов. Единственными термодинамическими параметрами, которые влияют на стационарную скорость брутто-процесса, являются химические потенциалы исходного и конечного продукта, входящие в параметры \tilde{R} и \tilde{P} , а также стандартные химические потенциалы переходного состояния, входящие в параметры ε_{μ} .

Из соотношения (1.41) видно также, что скоростьопределяющей стадией для рассматриваемой схемы является стадия с минимальной величиной ε_{ii} .

Действительно, из выражения (1.41) значение CF'_{пер і} равно

$$CF'_{nep \ ij} = \left(\partial \ln \varepsilon_{\Sigma} / \partial \ln \varepsilon_{ij}\right)_{\varepsilon_{kl}} = \left(\partial \ln(1/\varepsilon_{\Sigma}) / \partial \ln(1/\varepsilon_{ij})\right)_{\varepsilon_{kl}} = \frac{\varepsilon_{\Sigma}}{\varepsilon_{ij}} \cdot \frac{\partial(1/\varepsilon_{\Sigma})}{\partial(1/\varepsilon_{ij})} = \frac{\varepsilon_{\Sigma}}{\varepsilon_{ij}} = \frac{1}{\left(\frac{\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_{R1}} + \frac{\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_{12}} + \dots + \frac{\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_{R1}}\right)}.$$
(1.42)

Это означает, что максимальное значение величины $CF'_{nep ij}$ определяется минимальной величиной ϵ_{i} .

Одновременно это означает, что в рассматриваемой схеме скорость-определяющая стадия характеризуется максимальным перепадом значений термодинамических напоров (или максимальным перепадом химических потенциалов) между реагирующими партнерами. Действительно, для последовательных превращений стационарные скорости по всем каналам реакции одинаковы:

$$v_{\Sigma} \equiv \frac{d[P]}{dt} = v_{R1} = v_{12} = \dots = v_{nP} = v_{i,i+1} = \varepsilon_{i,i+1} (\widetilde{n}_i - \widetilde{n}_{i+1}).$$

Поэтому перепад в значениях термодинамических напоров на элементарной стадии i,i + 1 равен

$$\widetilde{n}_{i} - \widetilde{n}_{i+1} \equiv exp(\mu_{i}/RT) - exp(\mu_{i+1}/RT) = \frac{V_{\Sigma}}{\varepsilon_{i,i+1}}.$$

Таким образом, для наименьшего значения $\varepsilon_{i,i+1}$ значение разности ($\tilde{n}_i - \tilde{n}_{i+1}$) действительно максимально.

Максимальный перепад в термодинамических напорах, очевидно, соответствует наличию «узкого горла» в бруттореакции. Поэтому скорость-лимитирующую стадию в последовательности химических превращений естественно определить как элементарную стадию с наибольшим перепадом термодинамических напоров (или, что то же, химических потенциалов) реакционных групп, участвующих в превращении.

В рассмотренном примере скорость-лимитирующая и скорость-определяющая стадии совпадают. Но такое совпадение может и отсутствовать, особенно для случая каталитических брутто-процессов (см. разд. 1.5.7).

Из термодинамических параметров термализованных реагентов на скорость v_{Σ} в рассматриваемом примере влияют только параметры «внешних» реагентов R и P. Наибольшее влияние оказывается реактантом с наибольшим значением термодинамического напора, например \widetilde{R} . Это означает одновременно, что реагент R является также и исходным для обсуждаемого брутто-превращения (т. е. реакция протекает от R к P). Графическая интерпретация данного утверждения представлена на рис. 1.5.



Рис. 1.5. Пример взаимосвязи скорость-лимитирующей стадии с падением стационарных значений термодинамических напоров. Скоростьконтролирующими параметрами для данного рисунка являются значение константы ε_{12} и, следовательно, энергия переходного состояния для элементарной реакции Y₁ \checkmark Y₂, а также термодинамические напоры исходного реагента R и конечного продукта P

Очевидно, что при наличии в цепи превращений только одной ярко выраженной лимитирующей стадии $Y_j \rightleftharpoons Y_{j+1}$ выполняется неравенство $\varepsilon_{\text{lim}} \equiv \varepsilon_{j,j+1} << \varepsilon_{il}$, где i,l \neq j:

$$\widetilde{\mathbf{Y}}_{j} - \widetilde{\mathbf{Y}}_{j+1} \approx \frac{\varepsilon_{\Sigma}}{\varepsilon_{j,j+1}} (\widetilde{\mathbf{R}} - \widetilde{\mathbf{P}}) \approx \widetilde{\mathbf{R}} - \widetilde{\mathbf{P}} \; .$$

Следовательно, в обсуждаемой схеме превращений практически весь перепад в термодинамических напорах приходится **только на одну** стадию. При этом в случае кинетической необратимости брутто-реакции (т. е. при $\widetilde{\mathsf{R}} >> \widetilde{\mathsf{P}}$)

$$\widetilde{Y}_j - \widetilde{Y}_{j+1} \approx \widetilde{R}$$
 .

Существенно, что допущение об *а priori* кинетической необратимости каких-либо стадий брутто-процесса может привести к большим ошибкам в выявлении скоростьопределяющей стадии.

Покажем это на примере рассматриваемой последовательности мономолекулярных реакций.

Если заранее предполагается «кинетическая необратимость» всех элементарных реакций, то

$$v_{\Sigma} = \epsilon_{0,1} \widetilde{R} \approx \epsilon_{1,2} \widetilde{Y}_1 \approx \ldots \approx \epsilon_{n,n+1} \widetilde{Y}_n \; .$$

Поскольку, по определению,

$$V_{\Sigma} = \varepsilon_{\Sigma} R$$
,

то $\varepsilon_{\Sigma} = \varepsilon_{0,1}$ и, следовательно, скорость-определяющей стадией всего превращения в рассматриваемой ситуации обязательно оказывается первая по ходу превращения реакция, которую *а priori* предположили кинетически необратимой. Видно, что данный вывод может не совпадать с результатом, полученным выше без каких-либо сделанных *а priori* предположений о кинетической необратимости отдельных стадий.

Таким образом, в общем случае априорное допущение о кинетической необратимости, например, всех стадий бруттопроцесса, очевидно, является слишком грубым. Для рассмотренного примера реальным требованием к скоростьопределяющему характеру первой стадии является обязательное выполнение неравенства $\varepsilon_{0.1} << \varepsilon_{1.1}$ при і $\neq 0$.

1.5.5. Нахождение кажущейся энергии активации брутто-процесса

Термодинамическая форма записи кинетических уравнений позволяет легко находить кажущуюся энергию активации $E_{a\Sigma}$ для стационарного протекания брутто-процессов, особенно в случае их кинетической необратимости.

Например, если брутто-процесс (1.39) кинетически необратим в целом, т. е. $\tilde{R} >> \tilde{P}$, причем ϵ_{lim} – наименьшая из величин ϵ_{ij} в последовательности превращений, то

$$v_{\Sigma} \equiv \frac{d[P]}{dt} = \varepsilon_{lim} \widetilde{R}$$
. (1.43)

Поскольку, по определению, кажущаяся энергия активации находится из соотношения

$$\mathsf{E}_{\mathsf{a}\Sigma} = \mathsf{R}\mathsf{T}^2 \frac{\mathsf{d}\mathsf{In}\,\mathsf{v}_{\Sigma}}{\mathsf{d}\mathsf{T}}\,,$$

для обсуждаемого примера

$$\mathsf{E}_{\mathsf{a}\Sigma} = \Delta_\mathsf{f} \mathsf{H}_{\mathsf{lim}}^{\neq \mathsf{o}} - \Delta_\mathsf{f} \mathsf{H}_\mathsf{R}^{\mathsf{o}} + \mathsf{RT} \,, \tag{1.44}$$

где ∆_rH^o_R и ∆_rH^{≠o}_{lim} – стандартные энтальпии образования исходного реагента R и переходного состояния скоростьконтролирующей элементарной реакции соответственно. Иными словами, результирующую энергию активации обсуждаемого брутто-процесса определяет разность стандартной энтальпии «наивысшего» по энергии Гиббса (в ряду преврашений) переходного состояния и стандартной энтальпии исходного реагента (рис. 1.6). Появление дополнительного члена RT в формуле (1.44) связано с наличием предэкспонента k_БT h





Рис 1.6. Графическая интерпретация вывода относительно величины кажущейся энергии активации E_{ах} для простейшего брутто-процесса R 🖚 P с одним интермедиатом Y (R 苯 Y 苯 P) в случае, когда процесс протекает «слева направо» и скорость-определяющей является элементарная реакция Y 🖚 Р. Варианты а и б соответствуют разным энтальпиям образования переходного состояния

Заметим, что выражение (1.44) соответствует известному правилу, согласно которому кажущаяся энергия активации последовательного процесса равна энергии активации скорость-определяющей стадии минус сумма теплот (или

плюс сумма стандартных энтальпий, $\sum_i \Delta_r H_i^o$) предыду-

щих стадий, считающихся равновесными.

Действительно, если в рассматриваемом случае скоростьопределяющей является стадия i,i + 1, a, по определению,

$$\textbf{E}_{ai,i+1} \equiv \Delta_{f} \textbf{H}_{i,i+1}^{\neq o} - \Delta_{f} \textbf{H}_{i}^{o} + \textbf{RT} \equiv \textbf{E}_{alim} \text{ ,}$$

из выражения (1.44) следует

$$\mathbf{E}_{a\Sigma} = \mathbf{E}_{a \, \text{lim}} + \Delta_f \mathbf{H}_i^o - \Delta_f \mathbf{H}_R^o \equiv \mathbf{E}_{a \, \text{lim}} + \sum_i \Delta_r \mathbf{H}_i^o \ .$$

Существенно, что кажущаяся энергия активации бруттопроцесса может быть меньше энергии активации элементарных стадий, составляющих этот брутто-процесс (см. рис. 1.6, *б*).

1.5.6. Нахождение скорость-определяющих стадий, скорость-определяющих параметров и кажущейся энергии активации для простых схем брутто-превращений

Ниже рассмотрены несколько простых примеров нахождения скорость-определяющих стадий в схемах последовательных превращений как линейных, так и нелинейных относительно интермедиатов.

1. Схема превращений, линейных относительно интермедиата

Найдем скорость-определяющие параметры для рассмотренной ранее (см. уравнения (1.24)–(1.25)) простой бимолекулярной брутто-реакции

$$R_1 + R_2 \rightleftharpoons P$$
,

где R₁ и R₂ – исходные реагенты, а P – конечный продукт, в случае когда механизм брутто-реакции описывается простой схемой:

$$R_1 \stackrel{\varepsilon_1}{\stackrel{\varepsilon_2}{\stackrel{\varepsilon_2}{\longleftarrow}} Y,$$
$$R_2 + Y \stackrel{\varepsilon_2}{\stackrel{\varepsilon_2}{\stackrel{\varepsilon_2}{\longleftarrow}} P,$$

где Ү – термализованный интермедиат.

В соответствии с выражением (1.26), стационарная скорость этой брутто-реакции в общем случае равна

$$v_{\Sigma} \equiv \frac{d[P]}{dt} = \frac{\varepsilon_{1}\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2}\widetilde{R}_{2}} (\widetilde{R}_{1}\widetilde{R}_{2} - \widetilde{P}).$$

Очевидно, что скорость-определяющую стадию легко найти сопоставлением слагаемых в знаменателе приведенного выражения.

При $\varepsilon_1 << \varepsilon_2 \widetilde{R}_2$

$$V_{\Sigma} \approx \frac{\varepsilon_1}{\widetilde{R}_2} (\widetilde{R}_1 \widetilde{R}_2 - \widetilde{P}),$$

т. е. скорость-определяющей является первая стадия.

В случае $\epsilon_1 >> \epsilon_2 \widetilde{R}_2$

$$V_{\Sigma} \approx \varepsilon_2 (\widetilde{R}_1 \widetilde{R}_2 - \widetilde{P})$$

и скорость-определяющей является вторая стадия.

Найдем кажущуюся энергию активации в случае, когда брутто-реакция протекает вдали от равновесия, т.е. $|A_{r\Sigma}| \equiv |\mu_{R_1} + \mu_{R_2} - \mu_P| > RT$.

Если при этом брутто-реакция протекает «слева направо», то

$$\widetilde{R}_{1}\widetilde{R}_{2}-\widetilde{P}=exp\left[(\mu_{R_{1}}+\mu_{R_{2}})\big/\,RT\right]\ -exp(\mu_{P}\,/\,RT)\approx\widetilde{R}_{1}\widetilde{R}_{2}\,.$$

Поэтому если скорость-определяющей стадией является первая элементарная реакция, то

$$v_{\Sigma} \approx \varepsilon_1 \widetilde{R}_1$$

И

$$\mathsf{E}_{\mathsf{a}\Sigma} \approx \Delta_\mathsf{f} \mathsf{H}_1^{\neq \mathsf{o}} - \Delta_\mathsf{f} \mathsf{H}_{\mathsf{R}_1}^{\mathsf{o}} + \mathsf{R}\mathsf{T} \; .$$

Очевидно, что данное выражение для $E_{a\Sigma}$ эквивалентно выражению для энергии активации E_{a1} первой элементарной стадии, так как

$$\mathsf{E}_{a1} = \Delta_{f} \mathsf{H}_{1}^{\neq o} - \Delta_{f} \mathsf{H}_{\mathsf{R}}^{o} + \mathsf{RT} \; .$$

Если скорость-определяющей стадией является вторая элементарная реакция, то

$$V_{\Sigma} \approx \varepsilon_2 \widetilde{R}_1 \widetilde{R}_2$$

И

$$\mathsf{E}_{\mathsf{a}\Sigma} \approx \Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{2}^{\neq \mathsf{o}} - \Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{\mathsf{R}_{1}}^{\mathsf{o}} - \Delta_{\mathsf{r}} \mathsf{H}_{\mathsf{R}_{2}}^{\mathsf{o}} + \mathsf{RT} \,. \tag{1.45}$$

В этом случае кажущаяся энергия активации не равна энергии активации скорость-определяющей стадии. Действительно, энергия активации для элементарной стадии 2 равна в соответствии с определением энергии активации

$$\mathsf{E}_{\mathsf{a}2} = \Delta_\mathsf{f} \mathsf{H}_2^{\neq \mathsf{o}} - \Delta_\mathsf{f} \mathsf{H}_\mathsf{Y}^\mathsf{o} - \Delta_\mathsf{f} \mathsf{H}_{\mathsf{R}_2}^\mathsf{o} \,, \tag{1.46}$$

что не совпадает с соотношением (1.45).

Однако видно, что

$$\textbf{E}_{a\Sigma}=\textbf{E}_{a2}+\Delta_{f}H_{Y}^{o}-\Delta_{f}H_{R_{1}}^{o}\equiv\textbf{E}_{a2}+\Delta_{r}H_{R_{1},Y}^{o}\text{ ,}$$

где $\Delta_r H_{R1,Y} \equiv \Delta_f H_Y^o - \Delta_f H_{R1}^o$ – энтальпия стадии 1. Таким образом, вновь энергия активации равна сумме энергии активации скорость-определяющей стадии и энтальпий предшествующей стадии.

В случае, когда брутто-реакция осуществляется «справа налево» и система находится вдали от равновесия,

$$\widetilde{\mathsf{R}}_{1}\widetilde{\mathsf{R}}_{2}-\widetilde{\mathsf{P}}\approx-\widetilde{\mathsf{P}}\,.$$

Поэтому, если скорость-определяющей является стадия 1,

$$v_{\Sigma} = \frac{d[P]}{dt} \approx -\epsilon_1 \widetilde{P} .$$

При этом

$$\begin{split} E_{a\Sigma} &\approx \Delta_{f}H_{1}^{\neq o} - \Delta_{f}H_{P}^{o} + RT \equiv \\ &\equiv \Delta_{f}H_{1}^{\neq o} - \Delta_{f}H_{Y}^{o} + \Delta_{f}H_{Y}^{o} - \Delta_{f}H_{P}^{o} + \Delta_{f}H_{R_{2}}^{o} - \Delta_{f}H_{R_{2}}^{o} + RT = \\ &= \left(\Delta_{f}H_{1}^{\neq o} - \Delta_{f}H_{Y}^{o} + RT\right) + \left(\Delta_{f}H_{Y}^{o} + \Delta_{f}H_{R_{2}}^{o} - \Delta_{f}H_{P}^{o}\right) - \Delta_{f}H_{R_{2}}^{o} \equiv \\ &\equiv E_{\overline{a1}} + \Delta_{r}H_{P,R_{2}}^{o} - \Delta_{r}H_{R_{2}}^{o} , \end{split}$$

где $E_{\overline{a1}}$ обозначает энергия активации элементарной реакции 1 при ее протекании «справа налево», т. е. от Y к R₁, а $\Delta_r H^o_{P,R_2}$, как и ранее, – тоже стандартная энтальпия предшествующей в рассматриваемом случае стадии 2 (P $\stackrel{\longrightarrow}{\longrightarrow}$ R₂ + Y).

Если при таком же направлении брутто-процесса скоростьопределяющей является элементарная реакция 2, то

$$v_{\Sigma} = \frac{d[P]}{dt} \approx -\frac{\varepsilon_2 \widetilde{P}}{\widetilde{R}_2}$$

И

$$\begin{split} \mathsf{E}_{\mathsf{a}\Sigma} &\approx \Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{2}^{\neq \mathsf{o}} - \Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{\mathsf{P}}^{\mathsf{o}} + \Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{\mathsf{R}_{2}}^{\mathsf{o}} + \mathsf{R}\mathsf{T} \equiv \\ &\equiv \left(\Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{2}^{\neq \mathsf{o}} - \Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{\mathsf{P}}^{\mathsf{o}} + \mathsf{R}\mathsf{T} \right) + \Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{\mathsf{R}_{2}}^{\mathsf{o}} \equiv \mathsf{E}_{\overline{\mathsf{a}2}} + \Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{\mathsf{R}_{2}}^{\mathsf{o}} ; \end{split}$$

где E_{ia2} – энергия активации элементарной реакции 2 при ее протекании «справа налево».

Видно, что при протекании брутто-реакции «справа налево» в рассмотренной схеме превращений энергия активации брутто-процесса зависит не только от энергии активации скорость-определяющей стадии, но и от энтальпии образования одного из конечных реагентов.

2. Схема превращений, нелинейных относительно интермедиата

Найдем скорость-определяющую стадию для рассмотренной выше простой брутто-реакции (1.27)–(1.28):

протекающей по механизму, нелинейному относительно интермедиата Y:

$$\begin{array}{ccc} R \stackrel{\epsilon_1}{\swarrow} Y, \\ Y+Y \stackrel{\epsilon_2}{\longleftarrow} P. \end{array}$$

Из соотношения (1.30) однозначно следует, что в ситуации

$$\epsilon_1 << 4\epsilon_2 \widetilde{R}$$

скорость-определяющей является стадия 1. Указанное неравенство эквивалентно соотношению

$$\epsilon_1 \widetilde{R} << 4\epsilon_2 \widetilde{R}^2$$
 ,

означающему, что при $\delta \approx \widetilde{R}$ потенциальная «пропускная способность» у элементарной реакции 1 меньше, чем у реакции 2.

Если при этом брутто-процесс протекает «слева направо» и вдали от равновесия, то $\widetilde{R}^2 >> \widetilde{P}$ и поэтому

$$V_{\Sigma} \approx \frac{\varepsilon_1}{2} \widetilde{R}$$
.

При этом

$$\mathsf{E}_{\mathsf{a}\Sigma} = \Delta_\mathsf{f} \mathsf{H}_1^{\neq \mathsf{o}} - \Delta_\mathsf{f} \mathsf{H}_\mathsf{R}^\mathsf{o} + \mathsf{R}\mathsf{T} \equiv \mathsf{E}_{\mathsf{a}\mathsf{1}},$$

где E_{a1} – энергия активации первой элементарной стадии, которая является скорость-определяющей.

Если $\epsilon_1 >> 4\epsilon_2 \widetilde{R}$, то скорость-определяющей является вторая реакция.

При этом при протекании реакции «слева направо» вдали от термодинамического равновесия из соотношения (1.31) следует, что

$$\delta = \delta_2 \approx \left(\widetilde{\mathsf{R}} + \frac{\varepsilon_1}{4\varepsilon_2}\right) \left\{ 1 - 1 + \frac{1}{2} \frac{\widetilde{\mathsf{R}}^2}{\left(\widetilde{\mathsf{R}} + \frac{\varepsilon_1}{2\varepsilon_2}\right)^2} \right\} \approx \frac{\varepsilon_1}{2\varepsilon_2} \widetilde{\mathsf{R}}^2$$

и поэтому

$$V_{\Sigma} \approx \varepsilon_2 \widetilde{R}^2$$
.

Отсюда

=

$$\begin{split} E_{a\Sigma} &= \Delta_f H_2^{\neq o} - 2 \Delta_f H_R^o + RT \equiv \\ \left(\Delta_f H_2^{\neq o} - 2 \Delta_f H_Y^o + RT \right) + \left(2 \Delta_f H_Y^o - 2 \Delta_f H_R^o \right) = E_{a2} + 2 \Delta_r H_{R,Y}^o , \end{split}$$

где $E_{a\Sigma} \equiv \Delta_f H_2^{\neq o} - 2\Delta_f H_Y^o + RT$ – энергия активации второй элементарной стадии (для направления «слева направо»), а $\Delta_r H_{R,Y}^o \equiv \Delta_f H_Y^o - \Delta_f H_R^o$ – стандартная энтальпия реакции R $\stackrel{\sim}{\longrightarrow}$ Y.

Таким образом, в рассматриваемом случае кажущаяся энергия активации брутто-процесса равна энергии активации скорость-определяющей стадии плюс **удвоенная** энтальпия предшествующей стадии.

Аналогично можно найти и кажущиеся энергии активации при протекании рассматриваемого процесса «справа налево».

1.5.7. Схемы каталитических превращений

Особенность расчета стационарной скорости для типичных схем каталитических превращений заключается в необходимости учета массобаланса всех форм, в которых могут находиться активные центры катализатора. Ниже рассмотрены несколько конкретных примеров простых схем каталитических реакций.

1. Простейшая каталитическая реакция с одним каталитическим интермедиатом

Для выявления скорость-определяющих параметров при стационарном протекании каталитической реакции рассмотрим брутто-процесс

$$\mathsf{R} \rightleftharpoons \mathsf{P}. \tag{1.47}$$

осуществляющийся по простейшей схеме каталитических превращений

$$R + K \stackrel{\delta_1}{\stackrel{\leftarrow}{\stackrel{\leftarrow}{\leftarrow}}} K_1, \tag{1.48}$$
$$K_1 \stackrel{\delta_2}{\stackrel{\leftarrow}{\leftarrow}} P + K.$$

Здесь К – свободная форма активного центра катализатора, К₁ – каталитический интермедиат.

Из условий стационарности по каталитическому интермедиату

$$\widetilde{K}_1 = \widetilde{K} \frac{\varepsilon_1 \widetilde{R} + \varepsilon_2 \widetilde{P}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}.$$

Поэтому в стационарном по интермедиату К₁ состоянии скорость каталитической брутто-реакции

$$v_{\Sigma} = \frac{d[P]}{dt} = \frac{\varepsilon_{1}\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2}} \left(\widetilde{R} - \widetilde{P}\right) \widetilde{K} \equiv \varepsilon_{\Sigma} \left(\widetilde{R} - \widetilde{P}\right) \widetilde{K} .$$
(1.49)

Очевидно при этом, что скорость-лимитирующей стадией, обеспечивающей максимальный перепад химических потенциалов взаимодействующих реакционных групп, в таком процессе является стадия с минимальным значением ε_i .

Выражение (1.49) содержит «внутренний» параметр – термодинамический напор свободной формы активного центра катализатора, стационарная концентрация которой не является «внешним» параметром. В то же время для проведения анализа окончательное выражение для v₂ должно содержать только «внешний» параметр, зависящий от полной концентрации активных центров. Такое выражение находят из массобаланса между различными формами активного центра:

$$[K_1] + [K] = [K]_o, (1.50)$$

где [K]_о – полная концентрация активных центров. Иными словами,

$$\theta_{\mathsf{K}} + \theta_{\mathsf{K}_1} = \mathbf{1},$$

где $\theta_{K_1} = [K_1] / [K_o]$ – степень заполнения активного центра реакционным интермедиатом, $\theta_K = [K] / [K_o]$ – доля активных центров, оставшихся незаполненными.

Поскольку в случае термодинамически идеальных систем

$$\widetilde{\mathsf{A}}_{\alpha} = \exp\!\left(\frac{\mu_{\alpha}}{\mathsf{RT}}\right) = [\mathsf{A}_{\alpha}]\exp\!\left(\frac{\mu_{\alpha}^{\mathsf{o}}}{\mathsf{RT}}\right),$$
из соотношения (1.50) вытекает условие

$$\widetilde{\mathsf{K}}_{1} \exp\left(-\frac{\mu_{\mathsf{K}_{1}}^{\mathsf{o}}}{\mathsf{R}\mathsf{T}}\right) + \widetilde{\mathsf{K}} \exp\left(-\frac{\mu_{\mathsf{K}}^{\mathsf{o}}}{\mathsf{R}\mathsf{T}}\right) = \widetilde{\mathsf{K}}_{\mathsf{o}} \exp\left(-\frac{\mu_{\mathsf{K}}^{\mathsf{o}}}{\mathsf{R}\mathsf{T}}\right)$$

или

$$\widetilde{\mathbf{K}} + \lambda \widetilde{\mathbf{K}}_1 = \widetilde{\mathbf{K}}_o \, .$$

Здесь \tilde{K}_{o} – термодинамический напор активных центров катализатора в состоянии $\theta_{K} = 1$, $\lambda \equiv exp[(\mu_{K}^{o} - \mu_{K_{1}}^{o})/RT]$, μ_{K}^{o} , $\mu_{K_{1}}^{o}$ – стандартные химические потенциалы свободной формы активного центра K и комплекса-интермедиата K₁ соответственно.

Поэтому

$$\widetilde{\mathbf{K}} = \frac{\widetilde{\mathbf{K}}_{o}}{1 + \lambda \left(\frac{\varepsilon_{1} \widetilde{\mathbf{R}} + \varepsilon_{2} \widetilde{\mathbf{P}}}{\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2}}\right)}$$

и, следовательно,

$$v_{\Sigma} = \frac{\epsilon_{1}\epsilon_{2}}{\epsilon_{1} + \epsilon_{2}} (\widetilde{R} - \widetilde{P}) \frac{\widetilde{K}_{o}}{1 + \lambda \frac{\epsilon_{1}\widetilde{R} + \epsilon_{2}\widetilde{P}}{\epsilon_{1} + \epsilon_{2}}} \equiv \epsilon_{a\phi\phi} (\widetilde{R} - \widetilde{P}) \frac{\widetilde{K}_{o}}{1 + \frac{\theta_{K_{1}}}{\theta_{K}}},$$

где

$$\frac{\theta_{K_{1}}}{\theta_{K}} \equiv \frac{[K_{1}]}{[K]} = \lambda \frac{\varepsilon_{1}\widetilde{R} + \varepsilon_{2}\widetilde{P}}{\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2}} \equiv \frac{\varepsilon_{1}\widetilde{R} + \varepsilon_{2}\widetilde{P}}{\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2}} \exp\left[\left(\mu_{K}^{o} - \mu_{K_{1}}^{o}\right)/RT\right].$$

Как и для схем некаталитических превращений, стационарная скорость каталитического брутто-процесса v_{Σ} пропорциональна разности ($\widetilde{R} - \widetilde{P}$).

При учете термодинамической неидеальности активных центров

$$\frac{\widetilde{K}_{o}}{\gamma_{K_{o}}} = \frac{\widetilde{K}}{\gamma_{K}} + \frac{\lambda \widetilde{K}_{1}}{\gamma_{K_{1}}},$$

откуда

$$\widetilde{K} = \frac{\widetilde{K}_{o}}{\frac{\gamma_{K_{o}}}{\gamma_{K}} \left\{ 1 + \lambda \frac{\gamma_{K}}{\gamma_{K_{1}}} \left(\frac{\epsilon_{1} \widetilde{R} + \epsilon_{2} \widetilde{P}}{\epsilon_{1} + \epsilon_{2}} \right) \right\}} = \frac{\widetilde{K}_{o}}{\frac{\gamma_{K_{o}}}{\gamma_{K}} \left\{ 1 + \frac{\theta_{K_{1}}}{\theta_{K}} \right\}} \,.$$

Далее, как и ранее, будем рассматривать термодинамическиидеальную систему с γ = 1.

Параметры ϵ_{ij} и поэтому эффективное значение $\epsilon_{a\phi\phi}$ не зависят от стандартных значений химических потенциалов реагентов. Тем не менее значение v_{Σ} для каталитической бруттореакции может оказаться зависимым от стандартных характеристик каталитических интермедиатов K_1 вследствие существования массобалансного соотношения (1.50).

Покажем это, проанализировав отдельно случаи малой и большой степеней заполнения активного центра каталитическим интермедиатом К₁, т. е. случаи θ_к, <<1 и θ_к, ≈1.

Малое заполнение активного центра интермедиатом К₁

При малом заполнении активного центра интермедиатом θ_{K_4} <<1 или, что то же, θ_{K_4}/θ_K <<1. Отсюда

$$v_{\Sigma} = \frac{\varepsilon_{1}\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2}}\widetilde{K}_{o}(\widetilde{R} - \widetilde{P}).$$

Отсюда видно, что при малых степенях заполнения активных центров интермедиатом и скорость каталитической реакции, осуществляющейся на одинаковых и невзаимодействующих друг с другом активных центрах, независима от стандартных термодинамических параметров термализованных интермедиатов. Помимо линейной зависимости от разности термодинамических напоров исходного реагента и конечного продукта, скорость пропорциональна термодинамическому напору свободной формы активного центра и зависит от стандартных термодинамических параметров переходных состояний.

Кажущуюся энергию активации проще всего найти при кинетической необратимости брутто-процесса, т. е. при $\widetilde{R} >> \widetilde{P}$.

При этом

$$\mathsf{E}_{\mathsf{a}\Sigma} = \Delta_\mathsf{f} \mathsf{H}_{\mathsf{lim}}^{\neq \mathsf{o}} - \Delta_\mathsf{f} \mathsf{H}_\mathsf{K}^{\mathsf{o}} - \Delta_\mathsf{f} \mathsf{H}_\mathsf{R}^{\mathsf{o}} + \mathsf{RT} \; .$$

Большая степень заполнения активного центра интермедиатом К₁

В этом случае $\theta_{K_1}/\theta_{K} >> 1$ и поэтому

$$v_{\Sigma} = \frac{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}{\varepsilon_1 \widetilde{\mathsf{R}} + \varepsilon_2 \widetilde{\mathsf{P}}} \widetilde{\mathsf{K}}_{o} (\widetilde{\mathsf{R}} - \widetilde{\mathsf{P}}).$$
(1.51)

Очевидно, что анализ выражения (1.51) целесообразно осуществить, рассматривая две предельные ситуации:

$$a) \ \varepsilon_1 \widetilde{\mathsf{R}} >> \varepsilon_2 \widetilde{\mathsf{P}}, \tag{1.52}$$

что соответствует контролю степени заполнения активного центра со стороны исходного реагента R, и

б)
$$\epsilon_1 \widetilde{R} << \epsilon_2 \widetilde{P}$$
,

что соответствует контролю степени заполнения активного центра со стороны конечного продукта Р. При условии $\widetilde{R} > \widetilde{P}$, случай δ соответствует одновременно ситуации $\varepsilon_1 << \varepsilon_2$, т. е. ситуации, когда скорость-лимитирующей стадией является стадия 2.

В случае а

При

$$v_{\Sigma} \approx \varepsilon_{2} \widetilde{K}_{o} \exp\left(\left(\mu_{K_{1}}^{o} - \mu_{K}^{o}\right) / RT\right) = \varepsilon_{2} \cdot [K]_{o} \exp\left(\mu_{K_{1}}^{o} / RT\right), \quad (1.53)$$

т. е. стационарная скорость зависит от стандартных значений энергий Гиббса переходного состояния элементарной реак-

ции элиминирования (десорбции) интермедиата в конечный продукт Р

и энергии Гиббса образования интермедиата К₁. Очевидно, что скорость-определяющей стадией в этом случае является десорбция интермедиата К в продукт Р.

Специально отметим, что при $\tilde{R} >> \tilde{P}$ неравенство (1.52) может выполняться и при $\varepsilon_1 >> \varepsilon_2$, и при $\varepsilon_1 << \varepsilon_2$. Это означает, что независимо от того, какая стадия в бруттопроцессе является скорость-лимитирующей (в смысле «узкого горла»), скорость-определяющей в случае *а* является стадия 2 !

Кажущаяся энергия активации брутто-реакции при этом

$$\mathsf{E}_{\mathsf{a} \Sigma} \approx \Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{\mathsf{K}_1,\mathsf{PK}}^{o\neq} - \Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{\mathsf{K}_1}^{o} + \mathsf{RT} \equiv \mathsf{E}_{\mathsf{a} 2}, \qquad (1.54)$$

что соответствует энергии активации элементарной упомянутой стадии элиминирования при ее протекании слева направо и примерно (с точностью до RT) равно теплоте образования этого переходного состояния из стандартного состояния интермедиата K₁ (рис. 1.7, *a*).



Рис. 1.7. Графическая интерпретация кажущейся энергии активации $E_{a_{\Sigma}}$ для простейшей каталитической реакции в случае большого заполнения активного центра интермедиатом K_1 (см. текст)

В случае б

$$\mathbf{v}_{\Sigma} = \varepsilon_{1} \widetilde{\mathbf{K}}_{o} \frac{(\widetilde{\mathbf{R}} - \widetilde{\mathbf{P}})}{\widetilde{\mathbf{P}}} \exp\left\{ \left(\mu_{\mathbf{K}_{1}}^{o} - \mu_{\mathbf{K}}^{o} \right) / \mathbf{RT} \right\}$$

и при $\widetilde{\mathsf{R}} >> \widetilde{\mathsf{P}}$, если конечные реагенты являются термодинамически идеальными,

$$v_{\Sigma} \approx \varepsilon_{1}[K]_{o} \frac{\widetilde{R}}{\widetilde{P}} \exp(\mu_{K_{1}}^{o} / RT) = \varepsilon_{1}[K_{o}] \frac{[R]}{[P]} \exp[(\mu_{R}^{o} - \mu_{P}^{o} + \mu_{K_{1}}^{o}) / RT].$$

В этом случае скорость-определяющими являются стандартная энергия Гиббса образования переходного состояния элементарной реакции

а также стандартные энергии Гиббса образования реагентов R и P, и интермедиата K₁. Кажущаяся энергия активации брутто-реакции в этом случае

$$\mathsf{E}_{\mathsf{a}\,\Sigma} \approx \Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{\mathsf{RK},\mathsf{K}_{1}}^{o\neq} - \Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{\mathsf{R}}^{\mathsf{o}} + \Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{\mathsf{P}}^{\mathsf{o}} - \Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{\mathsf{K}_{1}}^{\mathsf{o}} + \mathsf{RT} = \mathsf{E}_{\mathsf{a}1} + \Delta_{\mathsf{r}} \mathsf{H}_{2}^{\mathsf{o}}, \qquad (1.55)$$

и равна энергии активации первой стадии минус энтальпия десорбции (элиминирования) интермедиата в продукт Р (рис. 1.7, б).

Скорость-определяющие параметры для каталитических брутто-реакций с более сложным механизмом можно выявить таким же образом.

Пример 2. Каталитическая реакция с двумя каталитическими интермедиатами.

Намного более реальной моделью катализируемой мономолекулярной реакции

R ≠ P

является схема с последовательным образованием двух интермедиатов K₁ и K₂:

$$R + K \underset{\varepsilon_2}{\overset{\varepsilon_1}{\longleftarrow}} K_1; \qquad (1.56)$$

$$K_1 \underset{\epsilon_3}{\stackrel{\bullet}{\leftarrow}} K_2; \qquad (1.57)$$

$$K_2 \stackrel{\sim}{\leftarrow} P + K. \tag{1.58}$$

Очевидно, эту схему можно интерпретировать как преадсорбцию исходного реагента R с образованием сорбированной частицы K₁ и дальнейшее превращение этой частицы в интермедиат K₂ – адсорбированную форму продукта P. Последняя стадия – это десорбция продукта P из этого интермедиата K₂.

При стационарном протекании реакции по отношению к обоим интермедиатам

$$\begin{aligned} \frac{d[K_1]}{dt} &= \epsilon_1 \Big(\widetilde{R} \cdot \widetilde{K} - \widetilde{K}_1 \Big) - \epsilon_2 \Big(\widetilde{K}_1 - \widetilde{K}_2 \Big) = 0 , \\ \frac{d[K_2]}{dt} &= \epsilon_2 \Big(\widetilde{K}_1 - \widetilde{K}_2 \Big) - \epsilon_3 \Big(\widetilde{K}_2 - \widetilde{P} \cdot \widetilde{K} \Big) = 0 . \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\widetilde{\mathbf{K}}_{1} = \frac{\varepsilon_{1}(\varepsilon_{2} + \varepsilon_{3})\widetilde{\mathbf{R}} + \varepsilon_{2}\varepsilon_{3}\widetilde{\mathbf{P}}}{\varepsilon_{1}\varepsilon_{2} + \varepsilon_{2}\varepsilon_{3} + \varepsilon_{1}\varepsilon_{3}}\widetilde{\mathbf{K}} \equiv \delta_{1}\widetilde{\mathbf{K}}; \qquad (1.59)$$

$$\widetilde{\mathsf{K}}_{2} = \frac{\varepsilon_{1}\varepsilon_{2}\widetilde{\mathsf{R}} + (\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2})\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{P}}}{\varepsilon_{1}\varepsilon_{2} + \varepsilon_{2}\varepsilon_{3} + \varepsilon_{1}\varepsilon_{3}}\widetilde{\mathsf{K}} \equiv \delta_{2}\widetilde{\mathsf{K}}.$$
(1.60)

Окончательно

$$\begin{split} v_{\Sigma} &= \frac{d[P]}{dt} = \epsilon_{3} \Big(\widetilde{K}_{2} - \widetilde{P} \cdot \widetilde{K} \Big) = \epsilon_{9\varphi\varphi} \widetilde{K} (\widetilde{R} - \widetilde{P}) \,, \end{split}$$
 где $\frac{1}{\epsilon_{9\varphi\varphi}} = \frac{1}{\epsilon_{1}} + \frac{1}{\epsilon_{2}} + \frac{1}{\epsilon_{3}} \,. \end{split}$

Из условия массобаланса полной концентрации реакционного центра, как и ранее, получаем

$$\begin{split} \widetilde{\mathbf{K}} &= \theta_{\mathrm{K}} \widetilde{\mathbf{K}}_{\mathrm{o}} \equiv \widetilde{\mathbf{K}}_{\mathrm{o}} \theta_{\mathrm{K}} / (\theta_{\mathrm{K}} + \theta_{\mathrm{K}_{1}} + \theta_{\mathrm{K}_{2}}) \equiv \widetilde{\mathbf{K}}_{\mathrm{o}} \left(1 + \frac{\theta_{\mathrm{K}_{1}}}{\theta_{\mathrm{K}}} + \frac{\theta_{\mathrm{K}_{2}}}{\theta_{\mathrm{K}}} \right)^{-1} \equiv \\ &\equiv \widetilde{\mathbf{K}}_{\mathrm{o}} / \left\{ 1 + \delta_{1} \exp \left(\frac{\mu_{\mathrm{K}}^{\mathrm{o}} - \mu_{\mathrm{K}_{1}}^{\mathrm{o}}}{\mathrm{RT}} \right) + \delta_{2} \exp \left(\frac{\mu_{\mathrm{K}}^{\mathrm{o}} - \mu_{\mathrm{K}_{2}}^{\mathrm{o}}}{\mathrm{RT}} \right) \right\}, \end{split}$$

где δ_1 и δ_2 находятся из соотношений (1.59) и (1.60).

Рассмотрим наиболее реалистичную ситуацию, когда скорость-лимитирующей стадией с наибольшим перепадом химических потенциалов интермедиатов является именно стадия 2 превращения адсорбированного реагента в адсорбированный продукт. Эта ситуация соответствует $\varepsilon_2 << \varepsilon_1$ и $\varepsilon_2 << \varepsilon_3$; одновременно это означает, что $\varepsilon_{эф\phi} \approx \varepsilon_2$. Поскольку при протекании результирующей реакции от R к P выполняется $\widetilde{R} > \widetilde{P}$, это дает также $\widetilde{K}_1 \approx \widetilde{R} \cdot \widetilde{K}$, в то время как $\widetilde{K}_2 \approx \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3}\widetilde{R} + \widetilde{P}\right)\widetilde{K}$.

По этой причине

$$V_{\Sigma} \approx \frac{\varepsilon_2 \widetilde{K}_o (\widetilde{R} - \widetilde{P})}{\Delta}$$

где

$$\Delta \equiv 1 + \frac{\theta_{K_1}}{\theta_K} + \frac{\theta_{K_2}}{\theta_K} = 1 + \widetilde{R} \exp\left(\frac{\mu_K^o - \mu_{K_1}^o}{RT}\right) + \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3}\widetilde{R} + \widetilde{P}\right) \exp\left(\frac{\mu_K^o - \mu_{K_2}^o}{RT}\right),$$
$$\frac{\theta_{K_1}}{\theta_K} = \widetilde{R} \exp\left(\frac{\mu_K^o - \mu_{K_1}^o}{RT}\right), \quad \frac{\theta_{K_2}}{\theta_K} = \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3}\widetilde{R} + \widetilde{P}\right) \exp\left(\frac{\mu_{K_1}^o - \mu_{K_2}^o}{RT}\right).$$

Для того чтобы продолжить анализ, необходимо рассмотреть возможные ситуации с заполнением поверхности реакционными интермедиатами. Сделаем это в случае кинетической необратимости общего брутто-процесса, т. е. при $\tilde{R} >> \tilde{P}$.

В случае малого заполнения активного центра интермедиатами К₁ и К₂ выполняется $\theta_{K_2} / \theta_K << 1$ и $\theta_{K_2} / \theta_K << 1$. При этом

$$V_{\Sigma} \approx \epsilon_2 \widetilde{K}_o \cdot \widetilde{R}$$
.

Таким образом, скорость-контролирующими параметрами в такой ситуации являются стандартная энергия Гиббса переходного состояния второй, скорость-лимитирующей стадии и стандартная энергия Гиббса исходного реагента и свободных активных центров. Кажущаяся энергия активации для этого случая

$$\begin{split} &\mathsf{E}_{a\Sigma} \approx \Delta_{f} \mathsf{H}_{\mathsf{K}_{1},\mathsf{K}_{2}}^{\neq o} - \Delta_{f} \mathsf{H}_{\mathsf{K}}^{o} - \Delta_{f} \mathsf{H}_{\mathsf{R}}^{o} + \mathsf{RT} = \\ &= \left(\Delta_{f} \mathsf{H}_{\mathsf{K}_{1},\mathsf{K}_{2}}^{\neq o} - \Delta_{f} \mathsf{H}_{\mathsf{K}_{1}}^{o} + \mathsf{RT} \right) - \left(\Delta_{f} \mathsf{H}_{\mathsf{K}}^{o} + \Delta_{f} \mathsf{H}_{\mathsf{R}}^{o} - \Delta_{f} \mathsf{H}_{\mathsf{K}_{1}}^{o} \right) \equiv \mathsf{E}_{\mathsf{aK}_{1},\mathsf{K}_{2}} + \Delta_{r} \mathsf{H}_{\mathsf{KR},\mathsf{K}_{1}}^{o} \,. \end{split}$$

Таким образом, кажущаяся энергия активации E_{aK_1,K_2} равна здесь энергии активации скорость-лимитирующей стадии 2 **плюс** энтальпия предшествующей стадии, равной $Q_{\text{дес}K_1} \equiv \Delta_f H^o_{K_1} - \Delta_f H^o_K - \Delta_f H^o_R = -\Delta_r H^o_{KR,K_1}$, т. е. теплоте десорбции первого реакционного интермедиата K_1 с образованием исходной формы реагента R (рис. 1.8, *a*).

В случае, когда доминирующей формой активного центра является интермедиат K₁, т. е. адсорбированная, но еще не превращенная форма исходного реагента R, $\frac{\theta_{K_1}}{\theta_K} = \widetilde{R} \cdot exp \left(\frac{\mu_K^\circ - \mu_{K_1}^\circ}{RT} \right) >> 1 \quad \text{и} \quad \frac{\theta_{K_1}}{\theta_K} \equiv \widetilde{R} \cdot exp \left(\frac{\mu_K^\circ - \mu_{K_1}^\circ}{RT} \right) >> \frac{\theta_{K_2}}{\theta_K} \equiv \\ \equiv \left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_3} \widetilde{R} + \widetilde{P} \right) \cdot exp \left(\frac{\mu_K^\circ - \mu_{K_2}^\circ}{RT} \right).$

В этом случае

$$\mathbf{v}_{\Sigma} \approx \epsilon_{2} \widetilde{\mathbf{K}}_{o} \exp\!\!\left(\frac{\boldsymbol{\mu}_{\mathbf{K}_{1}}^{o} - \boldsymbol{\mu}_{\mathbf{K}}^{o}}{\mathbf{RT}}\right)\!\!.$$

Это означает, что скорость-определяющими параметрами в данной ситуации являются стандартные энергия Гиббса термализованного интермедиата К₁ и переходного состояния скорость-лимитирующей реакции 2.

Кажущаяся энергия активации в этом случае выражается соотношением

$$\mathsf{E}_{a\Sigma} \approx \Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{\mathsf{K}_1,\mathsf{K}_2}^{\neq o} - \Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{\mathsf{K}_1}^o + \mathsf{RT} \equiv \mathsf{E}_{a\mathsf{K}_1,\mathsf{K}_2} \bot$$

которое в точности соответствует энергии активации E_{aK_1,K_2} скорость-лимитирующей стадии (см. рис. 1.8, б).

80

В ситуации, когда доминирующей формой активного центра является интермедиат К₂, т. е. адсорбированная форма

конечного продукта P,
$$\frac{\theta_{K_2}}{\theta_K} \equiv \left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_3}\widetilde{R} + \widetilde{P}\right) \cdot exp\left(\frac{\mu_K^o - \mu_{K_2}^o}{RT}\right) >> 1 \quad \text{и}$$
$$\frac{\theta_{K_2}}{\theta_K} \equiv \left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_3}\widetilde{R} + \widetilde{P}\right) \cdot exp\left(\frac{\mu_K^o - \mu_{K_2}^o}{RT}\right) >> \frac{\theta_{K_1}}{\theta_K} \equiv \widetilde{R} \cdot exp\left(\frac{\mu_K^o - \mu_{K_1}^o}{RT}\right).$$

При этом возможны две альтернативы.

а) Если $\epsilon_2 \widetilde{R} >> \epsilon_3 \widetilde{P}$, степень заполнения активного центра интермедиатом K_2 контролируется концентрацией исходного реагента R и

$$\mathbf{v}_{\Sigma} \approx \epsilon_{3} \widetilde{\mathbf{K}}_{o} \widetilde{\mathbf{R}} \text{exp} \Bigg(\frac{\boldsymbol{\mu}_{\mathbf{K}_{2}}^{o} - \boldsymbol{\mu}_{\mathbf{K}}^{o}}{\mathbf{R} \mathbf{T}} \Bigg).$$

Обратим внимание, что в этой ситуации скоростьопределяющим параметром оказывается усеченная константа скорости ε_3 элементарной реакции 3 элиминирования конечного продукта из интермедиата K_2 , а не константы ε_2 реальной скорость-лимитирующей стадии 2. Кажущаяся энергия активации всей реакции при этом

$$E_{a\Sigma} \approx \Delta_f H_{K_2,KP}^{\neq o} - \Delta_f H_{K_2}^o + RT \equiv E_{aK_2,KP},$$

что соответствует энергии активации E_{а K₂,кР} стадии 3 (см. рис. 1.8, *б*).

б) Если $\epsilon_2 \widetilde{R} \ll \epsilon_3 \widetilde{P}$, заполнение активного центра интермедиатом K_2 контролируется концентрацией конечного продукта Р и

$$\mathbf{v}_{\Sigma} \approx \frac{\varepsilon_{2} \widetilde{\mathbf{K}}_{o} \cdot \widetilde{\mathbf{R}}}{\widetilde{\mathbf{P}}} \exp \left(\frac{\mu_{\mathbf{K}_{2}}^{o} - \mu_{\mathbf{K}}^{o}}{\mathbf{RT}} \right).$$

Кажущаяся энергия активации в этом случае дается выражением

$$\begin{split} E_{a\Sigma} &\approx \Delta_f H_{K_1,K_2}^{\neq o} - \Delta_f H_R^o + \Delta_f H_P^o - \Delta_f H_{K_2}^o + RT = \\ &= (\Delta_f H_{K_1,K_2}^{\neq o} - \Delta_f H_{K_1}^o + RT) - (\Delta_f H_{K_2}^o - \Delta_f H_{K_1}^o) + (\Delta_f H_P^o - \Delta_f H_R^o) \equiv \\ &\equiv E_{aK_1,K_2} - \Delta_f H_{K_1,K_2}^o + \Delta_r H_{\Sigma}^o \,. \end{split}$$

Это выражение можно интерпретировать как сумму энергий активации E_{aK_1,K_2} скорость-лимитирующего преобразования интермедиата K_1 в K_2 и стандартной энтальпии полной реакции $\Delta_r H^o_{\Sigma}$ минус стандартную энтальпию $\Delta H^o_{K_1,K_2}$ преобразования интермедиата K_1 в K_2 (см. рис. 1.8, *e*).



Рис. 1.8. Графическая интерпретация кажущейся энергии активации Е_{а Σ} для схемы с двумя каталитическими интермедиатами. Пояснения даны в тексте

Пример 3. Каталитическая реакция с большим числом интермедиатов.

Выявим скорость-определяющие параметры для каталитической брутто-реакции

с более сложным механизмом, который описывается схемой

$$\mathsf{R} + \mathsf{K} \rightleftharpoons \{\mathsf{K}_i\} \rightleftharpoons \mathsf{P} + \mathsf{K}, \tag{1.61}$$

где К – свободная форма активного центра, а {K_i} – совокупность термализованных каталитических интермедиатов K_i (i = 1, ..., Q), претерпевающих произвольную совокупность мономолекулярных превращений.

Для схемы (1.61), скорость стационарной реакции определяется выражением

$$\mathbf{v}_{\Sigma} = \varepsilon_{\mathsf{s}\phi\phi} (\widetilde{\mathsf{R}} - \widetilde{\mathsf{P}}) \widetilde{\mathsf{K}} = \varepsilon_{\mathsf{s}\phi\phi} (\widetilde{\mathsf{R}} - \widetilde{\mathsf{P}}) \widetilde{\mathsf{K}}_{\mathsf{o}} / \Delta , \qquad (1.62)$$

где параметр є_{эфф} является алгебраической комбинацией параметров є_{іі}, в то время как

$$\widetilde{K}_{o}=\text{exp}\!\left(\!\mu_{K}^{o}\big/\text{RT}\right)$$

и знаменатель Δ соответствует выражению

$$\Delta = \mathbf{1} + \frac{\theta_{\mathsf{K}_1}}{\theta_{\mathsf{K}}} + \frac{\theta_{\mathsf{K}_2}}{\theta_{\mathsf{K}}} + \ldots + \frac{\theta_{\mathsf{K}_Q}}{\theta_{\mathsf{K}}},$$

которое является простой алгебраической функцией величин

$$\epsilon_{ij}$$
, \tilde{R} , \tilde{P} и $exp \left(\frac{\mu_{K}^{o} - \mu_{K_{i}}^{o}}{RT} \right)$.

Появление знаменателя ∆ в выражении (1.62), как и ранее, является следствием массобаланса различных форм активного центра:

$$[K] + \sum_{i=1}^{Q} [K_i] = [K]_o, \qquad (1.63)$$

где [K]_о является полной концентрацией активных центров.

Если все формы активного центра являются термодинамически идеальными (т. е. $\mu_{K_i} = \mu_{K_i}^o + RTIn[K_i]$), отсюда следует

$$\widetilde{\mathsf{K}} \cdot \exp\left(-\mu_{\mathsf{K}}^{\circ}/\mathsf{RT}\right) + \sum_{i=1}^{\mathsf{Q}} \widetilde{\mathsf{K}}_{i} \cdot \exp\left[\left(\mu_{\mathsf{K}}^{\circ} - \mu_{\mathsf{K}_{i}}^{\circ}\right)/\mathsf{RT}\right] =$$

$$= \widetilde{\mathsf{K}}_{o} \exp\left(-\mu_{\mathsf{K}}^{\circ}/\mathsf{RT}\right)$$
(1.64)

или

$$\widetilde{\mathsf{K}} + \sum_{i=1}^{\mathsf{Q}} \widetilde{\mathsf{K}}_{i} \cdot \exp\left(\left(\mu_{\mathsf{K}}^{\mathsf{o}} - \mu_{\mathsf{K}_{i}}^{\mathsf{o}}\right) / \mathsf{RT}\right) = \widetilde{\mathsf{K}}_{\mathsf{o}} \,. \tag{1.65}$$

Для нахождения скорость-контролирующих параметров схемы (1.61) можно действовать так же, как в предыдущих случаях. Например, при малой степени заполнения активного центра интермедиатами вновь не возникает зависимости общей скорости процесса v_{Σ} от стандартных параметров этих интермедиатов.

Достаточно общий анализ ситуации с большой степенью заполнения активного центра интермедиатами легче всего осуществить в случае, когда общая реакция происходит в результате серии последовательных превращений соответствующих термализованных интермедиатов K_i (i = 1, ..., n):

$$R+K \rightleftharpoons K_1 \rightleftarrows ... \rightleftarrows K_n \rightleftarrows K+P.$$

Превращения интермедиатов можно разделить на две категории: превращения, предшествующие скорость-лимитирующей стадии «L, L + 1» («lim») с наибольшим перепадом химических потенциалов, и превращения, которые осуществляются после этой стадии.

В первом приближении для стадий, предшествующих скорость-лимитирующей стадии, можно считать

 $\mu_{R}+\mu_{K}\approx\mu_{K_{1}}\approx\mu_{K_{2}}\approx...\approx\mu_{K_{L}}$,

и, таким образом,

$$\widetilde{\mathsf{R}} \cdot \widetilde{\mathsf{K}} \cdot \approx \widetilde{\mathsf{K}}_1 \approx \widetilde{\mathsf{K}}_2 \approx \ldots \approx \widetilde{\mathsf{K}}_L \,.$$

Для стадий после скорость-лимитирующей можно грубо предположить

$$\widetilde{\mathsf{R}} \cdot \widetilde{\mathsf{K}} >> \widetilde{\mathsf{K}}_{L+1} > \widetilde{\mathsf{K}}_{L+2} > \ldots > \widetilde{\mathsf{P}} \cdot \widetilde{\mathsf{K}} \; .$$

В такой ситуации при малой степени заполнения активных центров интермедиатами

$$\mathbf{v}_{\Sigma} \approx \varepsilon_{\text{lim}} \widetilde{\mathbf{K}}_{o} \cdot \widetilde{\mathbf{R}}$$

И

$$\begin{split} & \mathsf{E}_{\mathsf{a}\Sigma} \approx \Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{\mathsf{lim}}^{\neq \mathsf{o}} - \Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{\mathsf{K}}^{\mathsf{o}} - \Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{\mathsf{R}}^{\mathsf{o}} + \mathsf{RT} \equiv \\ & \equiv \left(\Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{\mathsf{lim}}^{\neq \mathsf{o}} - \Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{\mathsf{L}}^{\mathsf{o}} - \Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{\mathsf{R}}^{\mathsf{o}} - \Delta_{\mathsf{f}} \mathsf{H}_{\mathsf{R}}^{\mathsf{o}} \right) \equiv \mathsf{E}_{\mathsf{a}\mathsf{lim}} + \Delta_{\mathsf{r}} \mathsf{H}_{(\mathsf{RK} \to \mathsf{L})}^{\mathsf{o}} \end{split}$$

Видно, что кажущаяся энергия активации, как и ранее, равна энергии активации E_{a lim} скорость-лимитирующей стадии **плюс** полная стандартная энтальпия $\Delta_r H^o_{(RK \to L)}$ всех предшествующих стадий.

В ситуации, когда поверхность покрыта преимущественно интермедиатом K_i, который образовался **до** скоростьлимитирующей стадии,

$$v_{\Sigma} \approx \epsilon_{\text{lim}} \widetilde{K}_{o} \exp\!\!\left(\frac{\mu_{K_{i}}^{o} - \mu_{K}^{o}}{\text{RT}}\right)$$

И

$$\begin{split} &\mathsf{E}_{\mathsf{a}\Sigma}\approx\Delta_{\mathsf{r}}\mathsf{H}_{\mathsf{lim}}^{\neq\mathsf{o}}-\Delta_{\mathsf{f}}\mathsf{H}_{\mathsf{K}_{i}}^{\mathsf{o}}+\mathsf{R}\mathsf{T}\equiv\\ &\equiv \left(\!\Delta_{\mathsf{f}}\mathsf{H}_{\mathsf{lim}}^{\neq\mathsf{o}}-\Delta_{\mathsf{f}}\mathsf{H}_{\mathsf{L}}^{\mathsf{o}}+\mathsf{R}\mathsf{T}\!\right)\!+\left(\!\Delta_{\mathsf{f}}\mathsf{H}_{\mathsf{L}}^{\mathsf{o}}-\Delta_{\mathsf{f}}\mathsf{H}_{\mathsf{K}_{i}}^{\mathsf{o}}\!\right)\!\equiv\mathsf{E}_{\mathsf{a}\,\mathsf{lim}}+\Delta_{\mathsf{r}}\mathsf{H}_{(\mathsf{K}_{i}\to\mathsf{L})}^{\mathsf{o}} \end{split}$$

Это означает, что в ситуации, когда поверхность покрыта преимущественно интермедиатом K_i, который образовался **до** скорость-лимитирующей стадии, кажущаяся энергия активации равна энергии активации скорость-лимитирующей стадии **плюс** стандартная энтальпия образования интермедиата K_L из этого интермедиата K_i.

В случае, когда поверхность покрыта преимущественно интермедиатом К_i, который образовался **после** скоростьлимитирующей стадии, ситуация оказывается более сложной для анализа и необходимо отдельно рассматривать случаи, когда концентрация K_i определяется концентрацией либо исходного реагента R, либо конечного продукта превращения P. При этом **может оказаться, что скорость-определяющая стадия не совпадает со скорость-лимитирующей**.

Пример 4. Каталитическая реакция с последовательным образованием двух конечных продуктов.

Найдем выражение для стационарной скорости каталитической брутто-реакции

$$R \rightarrow H + P$$
,

которая осуществляется по механизму

$$R + K \stackrel{7}{\rightleftharpoons} K_{1},$$

$$K_{1} \stackrel{2}{\rightleftharpoons} K_{2} + H,$$

$$K_{2} \stackrel{3}{\rightleftharpoons} P + K,$$

где R – исходный реагент; H и P – конечные продукты стехиометрического каталитического брутто-процесса; К – свободная форма активного центра катализатора; К₁ и К₂ – каталитические интермедиаты, образующиеся на этом центре.

Скорость брутто-процесса можно определить как

$$v_{\Sigma} = \frac{d[P]}{dt} = \varepsilon_3(\widetilde{K}_2 - \widetilde{P} \cdot \widetilde{K}).$$

В условиях стационарности концентрации интермедиатов K_1 и K_2

$$\frac{d[X]}{dt} = \varepsilon_1(\widetilde{\mathsf{R}} \cdot \widetilde{\mathsf{K}} - \widetilde{\mathsf{K}}_1) - \varepsilon_2(\widetilde{\mathsf{K}}_1 - \widetilde{\mathsf{K}}_2 \cdot \widetilde{\mathsf{H}}) = 0,$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = \varepsilon_2(\widetilde{\mathsf{K}}_1 - \widetilde{\mathsf{K}}_2 \cdot \widetilde{\mathsf{H}}) - \varepsilon_3(\widetilde{\mathsf{K}}_2 - \widetilde{\mathsf{P}} \cdot \widetilde{\mathsf{K}}) = 0.$$

Следовательно, стационарное значение \widetilde{K}_1 равно

$$\widetilde{K}_1 = \frac{\epsilon_1 \widetilde{R} \cdot \widetilde{K} + \epsilon_2 \widetilde{K}_2 \cdot \widetilde{H}}{\epsilon_1 + \epsilon_2}$$

Подставляем это значение во второе уравнение:

$$\epsilon_{2}\left(\frac{\varepsilon_{1}\widetilde{R}\cdot\widetilde{K}+\varepsilon_{2}\widetilde{K}_{2}\cdot\widetilde{H}-\varepsilon_{1}\widetilde{K}_{2}\cdot\widetilde{H}-\varepsilon_{2}\widetilde{K}_{2}\cdot\widetilde{H}}{\varepsilon_{1}+\varepsilon_{2}}\right)-\epsilon_{3}(\widetilde{K}_{2}-\widetilde{P}\cdot\widetilde{K})=0$$

Обозначив $\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} = \epsilon_3$, получим $\epsilon_3 (\widetilde{R} \cdot \widetilde{K} - \widetilde{K}_2 \cdot \widetilde{H}) - \epsilon_3 (\widetilde{K}_2 - \widetilde{P} \cdot \widetilde{K}) = 0$.

Отсюда стационарное значение напора интермедиата К2 равно

$$\widetilde{\mathsf{K}}_{2} = \frac{\varepsilon_{\mathfrak{s}}\widetilde{\mathsf{R}}\cdot\widetilde{\mathsf{K}} + \varepsilon_{\mathfrak{s}}\widetilde{\mathsf{P}}\cdot\widetilde{\mathsf{K}}}{\varepsilon_{\mathfrak{s}}\widetilde{\mathsf{H}} + \varepsilon_{\mathfrak{s}}}$$

Таким образом,

$$v_{\Sigma} = \varepsilon_{3} \left(\frac{\varepsilon_{3} \widetilde{R} \cdot \widetilde{K} + \varepsilon_{3} \widetilde{P} \cdot \widetilde{K} - \varepsilon_{3} \widetilde{H} \widetilde{P} \widetilde{K} - \varepsilon_{3} \widetilde{P} \cdot \widetilde{K}}{\varepsilon_{3} \widetilde{H} + \varepsilon_{3}} \right) = \frac{\varepsilon_{3} \varepsilon_{3} \widetilde{K} (\widetilde{R} - \widetilde{H} \cdot \widetilde{P})}{\varepsilon_{3} \widetilde{H} + \varepsilon_{3}} . (1.66)$$

Из этого выражения следует, что при $\epsilon_{9}\widetilde{H} >> \epsilon_{3}$ скоростьлимитирующей стадией является стадия 3, при $\epsilon_{9}\widetilde{H} << \epsilon_{3}$ стадии 1 или 2 с наименьшим значением ϵ_{i} .

Выразим стационарные напоры и концентрации интермедиатов через стационарное значение напора интермедиата $\widetilde{\mathsf{K}}$.

$$\begin{split} \widetilde{\mathsf{K}}_{1} &= \frac{\varepsilon_{1}\widetilde{\mathsf{R}}\cdot\widetilde{\mathsf{K}} + \varepsilon_{2}\widetilde{\mathsf{H}}\cdot\frac{\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{R}}\cdot\widetilde{\mathsf{K}} + \varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{P}}\cdot\widetilde{\mathsf{K}}}{\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{H}} + \varepsilon_{3}}}{\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2}} = \\ &= \widetilde{\mathsf{K}}\cdot\frac{\varepsilon_{1}\widetilde{\mathsf{R}}(\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{H}} + \varepsilon_{3}) + \varepsilon_{2}\widetilde{\mathsf{H}}(\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{R}} + \varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{P}})}{(\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2})(\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{H}} + \varepsilon_{3})} = \\ &= \widetilde{\mathsf{K}}\cdot\frac{[(\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2})\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{H}} + \varepsilon_{1}\varepsilon_{3}]\widetilde{\mathsf{R}} + \varepsilon_{2}\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{H}}\cdot\widetilde{\mathsf{P}}}{(\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2})(\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{H}} + \varepsilon_{3})} = \\ &= \widetilde{\mathsf{K}}\left\{ \left(\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{H}} + \frac{\varepsilon_{1}\varepsilon_{3}}{\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2}}\right)\widetilde{\mathsf{R}} + \frac{\varepsilon_{2}\varepsilon_{3}}{\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2}}\widetilde{\mathsf{P}}\cdot\widetilde{\mathsf{H}}\right\} / (\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{H}} + \varepsilon_{3}) \equiv \widetilde{\mathsf{K}}\cdot\alpha. \end{split}$$

Условие массобаланса по каталитическим интермедиатам для рассматриваемой брутто-реакции записывается в виде

$$\begin{split} \widetilde{\mathbf{K}}_{o} &= \widetilde{\mathbf{K}} + \lambda_{\mathsf{K}_{1}} \widetilde{\mathbf{K}}_{1} + \lambda_{\mathsf{K}_{2}} \widetilde{\mathbf{K}}_{2} = \widetilde{\mathbf{K}} \Biggl\{ 1 + \lambda_{\mathsf{K}_{1}} \cdot \alpha + \lambda_{\mathsf{K}_{2}} \Biggl(\frac{\varepsilon_{3} \widetilde{\mathbf{R}} + \varepsilon_{3} \widetilde{\mathbf{P}}}{\varepsilon_{3} \widetilde{\mathbf{H}} + \varepsilon_{3}} \Biggr) \Biggr\} = \\ &\equiv \widetilde{\mathbf{K}} \Biggl(1 + \frac{\theta_{\mathsf{K}_{1}}}{\theta_{\mathsf{K}}} + \frac{\theta_{\mathsf{K}_{2}}}{\theta_{\mathsf{K}}} \Biggr), \end{split}$$

где θ_{K} – доля свободных активных центров, а $\theta_{K_{i}}$ – степень заполнения активного центра интермедиатом K_{i} , $\lambda_{K_{1}} = exp \left(\frac{\mu_{K}^{o} - \mu_{K_{1}}^{o}}{RT} \right), \ \lambda_{K_{2}} = exp \left(\frac{\mu_{K}^{o} - \mu_{K_{2}}^{o}}{RT} \right).$

Анализ выражения (1.66) можно провести, как и ранее, для различных случаев с заполнением активного центра интермедиатами.

Ниже рассмотрены некоторые конкретные случаи.

Случай *а*. Пусть доминирующей формой активного центра является форма K₂, т. е. $\theta_{K_2} \approx 1$ или, что то же, $\theta_{K_2}/\theta_K >> 1$. При этом

$$\frac{\theta_{\mathsf{K}_2}}{\theta_{\mathsf{K}}} = \lambda_{\mathsf{K}_2} \left(\frac{\epsilon_{\mathsf{s}} \widetilde{\mathsf{R}} + \epsilon_{\mathsf{s}} \widetilde{\mathsf{P}}}{\epsilon_{\mathsf{s}} \widetilde{\mathsf{H}} + \epsilon_{\mathsf{s}}} \right)$$

И

$$\widetilde{\mathsf{K}} \approx \frac{\widetilde{\mathsf{K}}_{\mathsf{o}}}{\lambda_{\mathsf{K}_{2}} \left(\frac{\varepsilon_{\mathfrak{g}} \widetilde{\mathsf{R}} + \varepsilon_{\mathfrak{g}} \widetilde{\mathsf{P}}}{\varepsilon_{\mathfrak{g}} \widetilde{\mathsf{H}} + \varepsilon_{\mathfrak{g}}} \right)}$$

Тогда

$$\mathbf{v}_{\Sigma} \approx \frac{\varepsilon_{3}\varepsilon_{3}\widetilde{K}_{o}(\widetilde{\mathsf{R}} - \widetilde{\mathsf{H}} \cdot \widetilde{\mathsf{P}})(\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{H}} + \varepsilon_{3})}{(\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{H}} + \varepsilon_{3})\lambda_{\mathsf{K}_{2}}(\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{R}} + \varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{P}})} = \frac{\varepsilon_{3}\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{K}}_{o}(\widetilde{\mathsf{R}} - \widetilde{\mathsf{H}} \cdot \widetilde{\mathsf{P}})}{\lambda_{\mathsf{K}_{2}}(\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{R}} + \varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{P}})}$$

88

При контроле заполнения активного центра катализатора продуктом брутто-реакции P (т. е. при $\epsilon_{3}\widetilde{R} << \epsilon_{3}\widetilde{P}$, что соответствует контролю заполнения активного центра интермедиатом K_{2} посредством стадии 3)

$$\mathbf{v}_{\Sigma} \approx \frac{\varepsilon_{3}\varepsilon_{9}\widetilde{\mathbf{K}}_{o}\left(\widetilde{\mathbf{R}}-\widetilde{\mathbf{H}}\cdot\widetilde{\mathbf{P}}\right)}{\lambda_{\mathbf{K}_{2}}\varepsilon_{3}\widetilde{\mathbf{P}}} = \frac{\varepsilon_{9}\widetilde{\mathbf{K}}_{o}}{\lambda_{\mathbf{K}_{2}}}\frac{\left(\widetilde{\mathbf{R}}-\widetilde{\mathbf{H}}\cdot\widetilde{\mathbf{P}}\right)}{\widetilde{\mathbf{P}}}.$$

В случае, когда каталитическая брутто-реакция осуществляется кинетически необратимо «слева направо» и поэтому $\widetilde{R} >> \widetilde{H} \cdot \widetilde{P}$,

$$\mathbf{v}_{\Sigma} \approx \frac{\varepsilon_{\Im} \widetilde{\mathbf{K}}_{o}}{\lambda_{\mathbf{K}_{2}}} \frac{\widetilde{\mathbf{R}}}{\widetilde{\mathbf{P}}}$$

Случай б. Пусть доминирующей формой активного центра является интермедиат К₁, т. е. $\theta_{K_1} \approx 1$ или $\theta_{K_1} / \theta_K >> 1$ и контроль степени заполнения активного центра также обусловлен продуктом брутто-реакции Р, т. е.

$$\left(\epsilon_{\mathfrak{s}}\widetilde{\mathsf{H}} + \frac{\epsilon_{1}\epsilon_{3}}{\epsilon_{1} + \epsilon_{2}}\right)\widetilde{\mathsf{R}} << \frac{\epsilon_{2}\epsilon_{3}}{\epsilon_{1} + \epsilon_{2}}\widetilde{\mathsf{P}} \cdot \widetilde{\mathsf{H}}$$

(см. выражение (1.67)).

Тогда

$$\mathbf{v}_{\Sigma} \approx \frac{\varepsilon_{3}\varepsilon_{3}\widetilde{K}_{o}\left(\widetilde{R} - \widetilde{P} \cdot \widetilde{H}\right)}{\lambda_{K_{1}}\left(\frac{\varepsilon_{2}\varepsilon_{3}}{\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2}}\widetilde{P} \cdot \widetilde{H}\right)} = \varepsilon_{1}\frac{\widetilde{K}_{o}(\widetilde{R} - \widetilde{P} \cdot \widetilde{H})}{\lambda_{K_{1}}\widetilde{H} \cdot \widetilde{P}}$$

Очевидно, что при этом скорость-определяющей стадией всегда является стадия 1, независимо от того, какая стадия является скорость-лимитирующей.

Пример 5. Рассмотрим несколько еще более сложную каталитическую брутто-реакцию

$$2 R \rightarrow H + P$$
,

которая осуществляется по механизму

$$R + K \neq K_1,$$

$$\begin{array}{rcl} K_1 & \stackrel{2}{\Leftarrow} & K_2 + H, \\ K_2 + R & \stackrel{3}{\Leftarrow} & K_3, \\ K_3 & \stackrel{4}{\Leftarrow} & P + K, \end{array}$$

где R – исходный реагент; H и P – конечные продукты; K₁, K₂; K₃ – каталитические интермедиаты.

Стационарная скорость каталитического брутто-процесса выражается соотношением

$$\mathbf{v}_{\Sigma} = \frac{\mathrm{d}[\mathbf{P}]}{\mathrm{d}t} = \varepsilon_4 (\widetilde{\mathbf{K}}_3 - \widetilde{\mathbf{P}} \cdot \widetilde{\mathbf{K}}).$$

В случае стационарности по концентраций интермедиатов

$$\frac{d[K_1]}{dt} = \varepsilon_1(\widetilde{R} \cdot \widetilde{K} - \widetilde{K}_1) - \varepsilon_2(\widetilde{K}_1 - \widetilde{K}_2 \cdot \widetilde{H}) = 0,$$

$$\frac{d[K_2]}{dt} = \varepsilon_2(\widetilde{K}_1 - \widetilde{K}_2 \cdot \widetilde{H}) - \varepsilon_3(\widetilde{K}_2 \cdot \widetilde{R} - \widetilde{K}_3) = 0,$$

$$\frac{d[K_3]}{dt} = \varepsilon_3(\widetilde{K}_2 \cdot \widetilde{R} - \widetilde{K}_3) - \varepsilon_4(\widetilde{K}_3 - \widetilde{P} \cdot \widetilde{K}) = 0.$$

Из первого равенства следует

$$\widetilde{\mathbf{K}}_{1} = \frac{\varepsilon_{1}\widetilde{\mathbf{R}}\cdot\widetilde{\mathbf{K}} + \varepsilon_{2}\widetilde{\mathbf{K}}_{2}\cdot\widetilde{\mathbf{H}}}{\varepsilon_{1} + \varepsilon_{2}}.$$

Используя это значение $\widetilde{K}_1,$ находим стационарное значение \widetilde{K}_2 :

$$\begin{split} \epsilon_{2} & \left(\frac{\epsilon_{1} \widetilde{\mathbf{R}} \cdot \widetilde{\mathbf{K}} + \epsilon_{2} \widetilde{\mathbf{K}_{2}} \cdot \widetilde{\mathbf{H}} - \epsilon_{1} \widetilde{\mathbf{K}_{2}} \cdot \widetilde{\mathbf{H}} - \epsilon_{2} \widetilde{\mathbf{k}_{2}} \cdot \widetilde{\mathbf{H}}}{\epsilon_{1} + \epsilon_{2}} \right) - \epsilon_{3} (\widetilde{\mathbf{K}}_{3} \cdot \widetilde{\mathbf{R}} - \widetilde{\mathbf{K}}_{3}) = 0, \\ & \epsilon_{9} (\widetilde{\mathbf{R}} \cdot \widetilde{\mathbf{K}} - \widetilde{\mathbf{K}_{2}} \cdot \widetilde{\mathbf{H}}) - \epsilon_{3} (\widetilde{\mathbf{K}}_{2} \cdot \widetilde{\mathbf{R}} - \widetilde{\mathbf{K}}_{3}) = 0, \\ & \widetilde{\mathbf{K}}_{2} = \frac{\epsilon_{9} \widetilde{\mathbf{R}} \cdot \widetilde{\mathbf{K}} + \epsilon_{3} \widetilde{\mathbf{K}}_{3}}{\epsilon_{3} \widetilde{\mathbf{H}} + \epsilon_{3} \widetilde{\mathbf{R}}}. \end{split}$$

Подставляем это значение $\widetilde{\mathsf{K}}_2$ в третье равенство и получаем

$$\epsilon_{3}\left(\frac{\epsilon_{3}\widetilde{R}^{2}\cdot\widetilde{K}+\epsilon_{3}\widetilde{K}_{3}\cdot\widetilde{R}-\epsilon_{3}\widetilde{H}\cdot\widetilde{K}_{3}-\epsilon_{3}\widetilde{R}\cdot\widetilde{K}_{3}}{\epsilon_{3}\widetilde{H}+\epsilon_{3}\widetilde{R}}\right)-\epsilon_{4}(\widetilde{K}_{3}-\widetilde{P}\cdot\widetilde{K})=0.$$

Отсюда

$$\widetilde{\mathsf{K}}_{3} = \frac{\frac{\varepsilon_{4}\widetilde{\mathsf{P}}\cdot\widetilde{\mathsf{K}} + \frac{\varepsilon_{3}\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{R}}^{2}\cdot\widetilde{\mathsf{K}}}{\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{H}} + \varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{R}}}}{\varepsilon_{4} + \frac{\varepsilon_{3}\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{H}}}{\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{H}} + \varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{R}}}} = \frac{\varepsilon_{3}\varepsilon_{4}\widetilde{\mathsf{P}}\cdot\widetilde{\mathsf{H}}\cdot\widetilde{\mathsf{K}} + \varepsilon_{3}\varepsilon_{4}\widetilde{\mathsf{R}}\cdot\widetilde{\mathsf{P}}\cdot\widetilde{\mathsf{K}} + \varepsilon_{3}\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{R}}^{2}\cdot\widetilde{\mathsf{K}}}{\varepsilon_{3}\varepsilon_{4}\widetilde{\mathsf{H}} + \varepsilon_{3}\varepsilon_{4}\widetilde{\mathsf{R}} + \varepsilon_{3}\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{R}}}.$$

Следовательно, стационарная скорость рассматриваемого каталитического брутто-процесса в общем случае описывается выражением

$$\mathbf{v}_{\Sigma} = \varepsilon_4 \frac{\varepsilon_3 \varepsilon_3 (\widetilde{\mathbf{R}}^2 - \widetilde{\mathbf{H}} \cdot \widetilde{\mathbf{P}}) \cdot \widetilde{\mathbf{K}}}{\varepsilon_3 (\varepsilon_4 + \varepsilon_3) \widetilde{\mathbf{H}} + \varepsilon_3 \varepsilon_4 \widetilde{\mathbf{R}}}$$

Условие массобаланса для рассматриваемого случая

$$\begin{split} \widetilde{K}_{o} &= \widetilde{K} + \lambda_{K_{1}}\widetilde{K}_{1} + \lambda_{K_{2}}\widetilde{K}_{2} + \lambda_{K_{3}}\widetilde{K}_{3} = \widetilde{K} \Biggl(1 + \frac{\theta_{K_{1}}}{\theta_{K}} + \frac{\theta_{K_{2}}}{\theta_{K}} + \frac{\theta_{K_{3}}}{\theta_{K}} \Biggr), \\ \lambda_{K_{1}} &= exp[(\mu_{K}^{o} - \mu_{K_{1}}^{o})/RT], \qquad \lambda_{K_{2}} = exp[(\mu_{K}^{o} - \mu_{K_{2}}^{o})/RT], \\ &= exp[(\mu_{K}^{o} - \mu_{K_{3}}^{o})/RT]. \end{split}$$

где

 $\lambda_{K_{a}}$

Значение стационарных степеней заполнения активного центра интермедиатами несложно найти, используя найденные стационарные значения \tilde{K}_1 , \tilde{K}_2 и \tilde{K}_3 .

Например, если активный центр находится в основном в форме K₃, то $\theta_{K_3}\approx 1$ и $\theta_{K_3}/\theta_K>>1$. При этом значение стационарной скорости всего брутто-процесса описывается выражением

$$v_{\Sigma} = \varepsilon_{4} \frac{\varepsilon_{3}\varepsilon_{3}\widetilde{K}_{o}(\widetilde{R}^{2} - \widetilde{H} \cdot \widetilde{P})}{\lambda_{K_{3}} \left\{ \varepsilon_{3}\varepsilon_{4}\widetilde{H} \cdot \widetilde{P} + \varepsilon_{3}\varepsilon_{4}\widetilde{R} \cdot \widetilde{P} + \varepsilon_{3}\varepsilon_{3}\widetilde{R}^{2} \right\}}.$$

Если при этом стационарная степень заполнения активного центра интермедиатом К₃ контролируется продуктом Р, то

$$\begin{split} \mathbf{v}_{\Sigma} &= \boldsymbol{\epsilon}_{4} \, \frac{\boldsymbol{\epsilon}_{3}\boldsymbol{\epsilon}_{9}}{\lambda_{\mathsf{K}_{3}} \Big[\boldsymbol{\epsilon}_{9}\boldsymbol{\epsilon}_{4} \widetilde{\mathsf{P}} \cdot \widetilde{\mathsf{H}} + \boldsymbol{\epsilon}_{3}\boldsymbol{\epsilon}_{4} \widetilde{\mathsf{R}} \cdot \widetilde{\mathsf{P}} \Big]} \, \widetilde{\mathsf{K}}_{\mathsf{o}} \Big(\widetilde{\mathsf{R}}^{2} - \widetilde{\mathsf{H}} \cdot \widetilde{\mathsf{P}} \Big) = \\ &= \frac{\boldsymbol{\epsilon}_{3}\boldsymbol{\epsilon}_{9}}{\lambda_{\mathsf{K}_{3}} \big(\boldsymbol{\epsilon}_{9} \widetilde{\mathsf{H}} + \boldsymbol{\epsilon}_{9} \widetilde{\mathsf{R}} \big) \widetilde{\mathsf{P}}} \, \widetilde{\mathsf{K}}_{\mathsf{o}} \Big(\widetilde{\mathsf{R}}^{2} - \widetilde{\mathsf{H}} \cdot \widetilde{\mathsf{P}} \Big). \end{split}$$

Отсюда, следуя описанным выше процедурам, несложно найти кажущиеся энергии активации для стационарного протекания брутто-процесса во всех интересующих нас случаях.

1.5.8. Примеры качественного анализа стационарного состояния брутто-процессов

Задача 1

Рассмотрим газофазную брутто-реакцию

R 柔 P,

с A_г = 3 кДж / моль, которая протекает «слева направо» и осуществляется по схеме



где B, C и D – интермедиаты. Реакция B Հ D – скоростьопределяющая.

Найти для стационарного состояния: 1) соотношение химических потенциалов интермедиатов; 2) соотношение концентраций интермедиатов. Есть ли в рассматриваемой схеме кинетически необратимая стадия? Рассмотреть ситуацию при температурах T₁ = 300 K и T₂ = 1000 K.

Решение

Для протекания реакции «слева направо» в силу необходимости понижения термодинамических напоров

$$\mu_{\rm R} > \mu_{\rm B} = 2 \,\mu_{\rm C} > \mu_{\rm D} > \mu_{\rm P}.$$

Взаимосвязь концентраций можно найти из приведенных неравенств для химических потенциалов, но учитывая, что $\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^{o} + RT ln c_{\alpha}$.

Существенно, что $RT_1 = 2,49$ қДж / моль, $RT_2 = 8,31$ қДж / моль. Поэтому:

а) для температуры Т1

$$RT_1 \approx A_{r\Sigma}$$
,

 $\mu_{\text{A}} \geq \mu_{\text{B}} = 2 \mu_{\text{C}} \geq \mu_{\text{D}} \geq \mu_{\text{E}},$

б) для температуры Т2

 $A_{r\Sigma}/RT\approx 0,3,\ \tau.\ e.$ все реакции протекают вблизи равновесия.

Поскольку для обеих ситуаций $A_{r\Sigma}$ / $RT \leq 1,$ кинетически необратимых стадий нет.

Задача 2

Брутто-реакция R * Р в растворе сопровождается образованием побочного твердого продукта Е. Реакция осуществляется по схеме

$$R \stackrel{\&1}{\Leftarrow} B \stackrel{\&2}{\Leftarrow} P,$$
$$B+D \stackrel{\&3}{\Leftarrow} E\downarrow,$$

где В – интермедиат, D – внешний реагент.

При каких соотношениях концентраций компонентов при стационарном в отношении интермедиата В протекании процесса твердое вещество Е образовываться не будет?

Решение

Для интермедиата В

$$\frac{d[B]}{dt} = \varepsilon_1(\widetilde{R} - \widetilde{B}) - \varepsilon_2(\widetilde{B} - \widetilde{P}) - \varepsilon_3(\widetilde{B} \cdot \widetilde{D} - \widetilde{E}) = 0.$$

Отсюда

$$\frac{d[E]}{dt} = \varepsilon_3 (\widetilde{B} \cdot \widetilde{D} - \widetilde{E}) .$$

Поскольку E – твердое вещество, то $\tilde{E} = const$.

Вещество E не образуется при $\frac{d[E]}{dt} < 0$. В стационарном по веществу B состоянии

$$\widetilde{\mathbf{B}} = \frac{\varepsilon_1 \widetilde{\mathbf{R}} + \varepsilon_2 \widetilde{\mathbf{P}} + \varepsilon_3 \widetilde{\mathbf{E}}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \widetilde{\mathbf{D}}}$$

Поэтому

$$\begin{split} & \frac{d[E]}{dt} = \epsilon_3 \Biggl(\frac{(\epsilon_1 \widetilde{R} + \epsilon_2 \widetilde{P} + \epsilon_3 \widetilde{E}) \widetilde{D}}{\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 \widetilde{D}} - \widetilde{E} \Biggr) = \\ & = \frac{\epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 \widetilde{D}} \Biggl\{ \epsilon_1 \widetilde{R} \cdot \widetilde{D} + \epsilon_2 \widetilde{P} \cdot \widetilde{D} - (\epsilon_1 + \epsilon_2) \widetilde{E} \Biggr\} = \\ & = \frac{\epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 \widetilde{D}} \Biggl\{ \epsilon_1 (\widetilde{R} \cdot \widetilde{D} - \widetilde{E}) + \epsilon_2 (\widetilde{P} \cdot \widetilde{D} - \widetilde{E} \Biggr\}. \end{split}$$

Знак данного выражения зависит от знака выражения в скобках. Поэтому компонент Е не образуется при

$$\epsilon_1(\widetilde{R}\cdot\widetilde{D}-\widetilde{E})+\epsilon_2(\widetilde{P}\cdot\widetilde{D}-\widetilde{E})<0$$

или, что то же

$$(\epsilon_1 \widetilde{R} + \epsilon_2 \widetilde{P}) \widetilde{D} < (\epsilon_1 + \epsilon_2) \widetilde{E} \, .$$

§ 1.6. Термодинамические силы в системах с пространственной неоднородностью

Реальные системы нередко обладают пространственной неоднородностью. В неизотропных и неравновесных в термодинамическом отношении системах возможно возникновение потоков вещества и / или теплоты. Ниже рассмотрены математические приемы расчета термодинамических сил и потоков в таких системах и связь этих величин с «привычными» термодинамическими параметрами.

1.6.1. Расчет термодинамических сил в системах с пространственной неоднородностью

Для расчета термодинамических сил в системах с пространственной неоднородностью существенным является математическое понятие **дивергенции**. Под дивергенцией (расхождением) векторного поля $\vec{a}(M)$ в точке (x,y,z) понимают скалярную величину

div
$$\vec{a} \equiv \vec{\nabla} \vec{a} \equiv \nabla_i a^i = \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} + \frac{\partial R}{\partial z}$$
,

где P, Q, R – компоненты вектора ā. Физический смысл дивергенции – это предел отношения **потока** векторного поля через замкнутую поверхность, окружающую некоторую точку, к объему, ограничиваемому этой поверхностью, когда поверхность стягивается к точке.

Если рассматривать $\vec{a}(M)$ как поле скоростей в установившемся течении несжимаемой жидкости, то div \vec{a} означает интенсивность источника (div $\vec{a} > 0$) или стока (div $\vec{a} < 0$), находящегося в этой точке. В отсутствие источника или стока div $\vec{a} = 0$.

Для оператора дивергенции характерны следующие свойства:

div $(\vec{a} + \vec{b}) = \text{div}\,\vec{a} + \text{div}\,\vec{b}$,

div ($\phi \vec{a}$) = ϕ div \vec{a} + \vec{a} grad ϕ ,

где grad $\phi\equiv \ \vec{\nabla}\phi=\vec{e}_i\frac{\partial\phi}{\partial x_i}$ – оператор градиента скалярной ве-

личины φ, е – единичный вектор.

Рассмотрим экстенсивную величину В = ρ b, где ρ – плотность вещества, b – значение величины B, отнесенное к единице массы.

По теореме Остроградского локальное значение любой экстенсивной величины $B(\vec{r},t) = \rho(\vec{r},t)b(\vec{r},t)$ макроскопической системы подчиняется уравнению баланса

$$\rho \frac{db}{dt} = -div \vec{J}_{B} + \sigma_{B} , \qquad (1.68)$$

где \vec{J}_B – плотность полного потока величины В в точке \vec{r} , σ_B – плотность источников величины В в рассматриваемой точке, т. е. отнесенная к объему скорость изменения величины В за счет ее «источников».

Для величин, характеризующихся законами сохранения, источники или стоки отсутствуют. Поэтому, например, для распределения в пространстве непревращающегося во времени химического компонента вследствие необходимости массобаланса по этому компоненту

$$\rho \frac{dc}{dt} = -div \vec{J}_c$$
,

где $c = c(\vec{r}, t)$ – концентрация обсуждаемого компонента, \vec{J}_c – плотность его концентрации.

Теорему Остроградского несложно применить для нахождения выражений для потока энтропии и вызывающих этот поток термодинамических сил. Действительно, для баланса энтропии, которая также является экстенсивной величиной (S = ρs), получим

$$\rho \frac{ds}{dt} = -div \vec{J}_s + \sigma_s , \qquad (1.69)$$

где \vec{J}_s – плотность потока энтропии, являющейся векторной величиной в неоднородной системе, $\sigma_s \equiv \sigma$ – локальная скорость возникновения (производства) энтропии, используемая в наших термодинамических рассуждениях.

1.6.2. Примеры расчета термодинамических сил в пространственно-неоднородных системах

Для нахождения явного вида \vec{J}_s и σ_s формулу (1.69) сопоставляют с выражением для $\rho \frac{ds}{dt}$, полученным из уравнения Гиббса. Поскольку

$$dG = dU + pdV - TdS = \sum_i \mu_i dn_i ,$$

то

$$TdS = dU + pdV - \sum_i \mu_i dn_i \; .$$

Поделив это выражение на объем V системы, получим

$$Tds = du + pd\,\widetilde{v} - \sum_{i} \mu_{i}dc_{i},$$

где s – локальная плотность энтропии; u – локальная плотность внутренней энергии; $\tilde{v} = \rho^{-1}$ – удельный объем (ρ – локальная плотность массы среды); μ_i и с_i – локальные значения химического потенциала и концентрации компонента i.

Перенос теплоты за счет теплопроводности

Найдем уравнение баланса энтропии в однородном твердом теле, в котором имеется **градиент температуры**. При этом будем пренебрегать изменением объема вследствие теплового расширения. Поток вещества в твердом теле также исключен. Поэтому для данного случая

$$dS = \frac{dU}{T}$$
,

откуда

$$\frac{\mathrm{ds}}{\mathrm{dt}} = \frac{1}{\mathrm{T}} \frac{\mathrm{du}}{\mathrm{dt}}.$$

В данной системе нет источников теплоты. Поэтому в силу выполнения закона сохранения энергии $\sigma_{\rm Q}$ = 0 и, следовательно,

$$\rho \frac{du}{dt} = -div \vec{J}_Q,$$

где J_{Q} – плотность потока теплоты (векторная величина). Из приведенных уравнений следует уравнение для баланса энтропии:

$$p\frac{ds}{dt} = -\frac{1}{T}div\vec{J}_{Q}.$$
 (1.70)

Для нахождения величин J_S и σ_S приведем уравнение баланса (1.70) к виду, соответствующему каноническому уравнению баланса Остроградского (1.69), т. е. представим второй член в полученном выражении в виде, эквивалентном выражению ($-\operatorname{div} \vec{J}_S + \sigma_S$).

Поскольку

$$div\frac{\vec{J}_Q}{T} = \frac{1}{T}div\vec{J}_Q + (\vec{J}_Q,\vec{\nabla}\frac{1}{T}) = \frac{1}{T}div\vec{J}_Q - \frac{1}{T^2}(\vec{J}_Q,\vec{\nabla}T),$$

из выражения (1.70) следует

$$\rho \frac{ds}{dt} = -div \frac{J_Q}{T} - \frac{1}{T^2} (\vec{J}_Q, \vec{\nabla}T) .$$

Отсюда из сопоставления с выражением (1.69) получаем: плотность потока энтропии

$$\vec{J}_s = \frac{\vec{J}_Q}{T};$$

плотность источника энтропии, т. е. локальная скорость про-изводства энтропии

$$\sigma_{\rm s} = -\frac{1}{T^2} (\vec{J}_{\rm Q}, \vec{\nabla}T).$$

98

Так как из определения термодинамической силы в случае векторных величин потока и термодинамической силы справедливо соотношение

$$\sigma \equiv \sigma_s = \frac{1}{T} \vec{J}_Q \vec{X}_Q = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^3 J_{Qi} X_{Qi},$$

получаем

$$X_{Qi} = -\frac{1}{T} \nabla_i T \equiv -\frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i}.$$
 (1.71)

Обратим внимание, что **термодинамическая сила** \vec{X}_{Q} – вектор, а X_{Qi} – ее декартова компонента, соответствующая декартовой координате і **потока теплоты** \vec{J}_{Q} .

Привлекая установленные многовековым опытом соотношения между потоками теплоты и градиентами температуры, можно показать, что при этом всегда $\sigma_s \ge 0$ в соответствии со вторым началом термодинамики.

Действительно, в соответствии с законом теплопроводности Фурье

$$\vec{J}_Q = -\lambda \vec{\nabla} T$$
 ,

где λ – коэффициент теплопроводности.

Поскольку из повседневного опыта, лежащего в основе второго начала термодинамики, известно, что всегда $\lambda \ge 0$, получаем

$$\sigma = \frac{\lambda}{T^2} (\vec{\nabla} T, \vec{\nabla} T) \ge 0.$$

Для всей системы в целом также

$$\frac{d_iS}{dt} = \int_v \sigma dv = \int_v \frac{\lambda}{T^2} (\vec{\nabla}T)^2 dv \ge 0 \,.$$

Перенос вещества за счет диффузии

Рассмотрим систему, в которой находится диффундирующее вещество, характеризующееся локальными значениями концентрации с и соответственно химического потенциала $\mu = \mu^{\circ} + \text{RT In c.}$ Пренебрегая изменением внутренней энергии dU и работой pdV, совершаемой при диффузии вещества, получаем

 $-TdS = \mu dn$,

откуда

Tds = $-\mu dc$,

или

$$\rho \frac{\mathrm{ds}}{\mathrm{dt}} = -\rho \frac{\mu}{\mathrm{T}} \frac{\mathrm{dc}}{\mathrm{dt}} \,.$$

Вследствие выполнения закона сохранения массы в системе нет источников и стоков массы и поэтому

$$\rho \frac{dc}{dt} = -div \vec{J}_c,$$

где \vec{J}_c – поток диффундирующего вещества (вектор). Отсюда

$$\rho \frac{ds}{dt} = \frac{\mu}{T} div \vec{J}_c$$
.

Учитывая, что

$$\operatorname{div}\left(\frac{\mu}{T}\vec{J}_{c}\right) = \frac{\mu}{T}\operatorname{div}\vec{J}_{c} + \left(\vec{J}_{c},\vec{\nabla}\frac{\mu}{T}\right),$$

как и ранее, приведем выражение для $\rho \frac{ds}{dt}$ к форме, соответствующей выражению (1.69):

$$\rho \frac{ds}{dt} = -div \left(-\frac{\mu}{T} \vec{J}_{c} \right) - \left(\vec{J}_{c}, \vec{\nabla} \frac{\mu}{T} \right).$$
(1.72)

Следовательно, плотность потока энтропии для диффузии вещества

$$\vec{J}_s = -\frac{\mu}{T}\vec{J}_c$$
 .

Из выражения (1.72) следует, что

$$\sigma_{s} = -\left(\vec{J}_{c}, \vec{\nabla} \frac{\mu}{T}\right) = \frac{1}{T}\vec{J}_{c}\vec{X}_{c}.$$

Поэтому вызывающая поток \vec{J}_c термодинамическая сила \vec{X}_c тоже является вектором и выражается соотношением

$$\vec{X}_{c} = -T\vec{\nabla}\frac{\mu}{T}$$
 .

Существенно, что, как и в рассмотренном выше примере, поток \vec{J}_c также пропорционален **градиенту** некоторой величины, а именно μ / T.

Эту же зависимость можно найти и другими способами. Действительно, по закону диффузии Фика

$$\vec{J}_c = -D\vec{
abla}c$$
 ,

где $D\geq 0$ – коэффициент диффузии. Поскольку для термодинамически идеальных систем с = $exp\big\{(\mu-\mu^o)/\,RT\big\}$, в изотермической системе с независящим от концентрации коэффициентом диффузии D

$$\vec{J}_{c} \sim \vec{\nabla} \exp\left\{\left(\mu - \mu^{o}\right) / RT\right\} = \exp\left\{\left(\mu - \mu^{o}\right) / RT\right\} \vec{\nabla} \frac{\mu}{RT} \sim \vec{\nabla} \frac{\mu}{T} . (1.73)$$

Очевидно, что и для диффузии вследствие $D\geq 0$ выполняется соотношение $\sigma_s\geq 0.$

Протекание электрического тока в твердом проводнике

Локальное значение удельной мощности выделения теплоты dq / dt в единице объема твердого проводника при протекании через него электрического тока плотностью ј описывается законом Джоуля:

$$\frac{dq}{dt} = -j \cdot \nabla \phi \equiv -\vec{j} \cdot \vec{E} \ . \label{eq:dq_states}$$

Здесь ∇φ – градиент потенциала электрического поля φ в проводнике, по определению, равный локальному значению напряженности электрического поля Е. Таким образом,

$$\frac{\mathrm{ds}}{\mathrm{dt}} = \frac{1}{\mathrm{T}} \frac{\mathrm{dq}}{\mathrm{dt}} = -\frac{1}{\mathrm{T}} \, \vec{j} \, \vec{\mathsf{E}} \; .$$

Очевидно при этом, что поток электричества (вектор)

$$\vec{J}_e \equiv \vec{j}$$
,

а термодинамическая движущая сила процесса переноса электричества

$$\vec{X} = \vec{E} \equiv -\vec{\nabla}\phi$$
 .

При этом вследствие неотрицательных величин коэффициентов теплопроводности также обязательно выполняется соотношение $\sigma_s \geq 0.$

Глава 2

ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ ВБЛИЗИ РАВНОВЕСИЯ (линейная неравновесная термодинамика)

§ 2.1. Соотношение между величиной потока и термодинамической силой вблизи термодинамического равновесия

Вблизи термодинамического равновесия, когда движущие силы весьма малы, а сами процессы протекают достаточно медленно, величины термодинамических сил X и сопряженных с ними потоков J связаны простым линейным соотношением

$$J = LX, \qquad (2.1)$$

где L – некоторый коэффициент, не зависящий от значения термодинамической силы X. Обычно термодинамические силы – это градиенты интенсивных термодинамических параметров.

Справедливость линейных отношений типа (2.1) подтверждает, например, закон Ома, где значение потока электричества I пропорционально движущей силе – разности (градиенту) электрических потенциалов ΔU:

$$I = \Delta U / R.$$

Таким образом, для данного случая коэффициент пропорциональности L = 1 / R и не зависит от ∆U.

Аналогичные линейные соотношения между скоростью процесса и движущей силой справедливы и в случае простой диффузии веществ или переноса теплоты за счет теплопроводности.

Так, по закону Фика

dc / dt =
$$J_c = -D \nabla c$$
,

т. е., действительно, учитывая соотношения (1.73), $\vec{J}_c\sim\vec{\nabla}\frac{\mu}{T}\sim\vec{X}_c$.

По закону Фурье

$$dQ / dt = J_Q = -\lambda \nabla T$$
,

т. е., учитывая соотношение (1.71), $\vec{J}_Q \sim T \vec{\nabla} T \sim \vec{X}_Q$.

Здесь с – концентрация диффундирующего вещества, Q – количество переносимой теплоты, а коэффициенты D и λ не зависят от градиентов величин с и T.

Вблизи термодинамического равновесия сходные линейные соотношения имеют место и для элементарных химических процессов, а также брутто-процессов, скорость которых пропорциональна разности термодинамических напоров исходной и конечной группы (см. п. 1.5.2). Критерием близости к термодинамическому равновесию здесь является соотношение | A_{rij} | < RT, где A_{rij} – сродство для превращения реакционной группы і в реакционную группу j.

Действительно, поскольку

$$A_{ij} = \mu_i - \mu_j = \mathsf{RT}\left(\ln\widetilde{n}_i - \ln\widetilde{n}_j\right) = \mathsf{RT}\ln(\widetilde{n}_i / \widetilde{n}_j),$$

то

$$\widetilde{n}_{j} = \widetilde{n}_{i} \exp(-A_{rij} / RT)$$

И

$$\mathbf{v}_{ij} = \varepsilon_{ij} (\widetilde{\mathbf{n}}_i - \widetilde{\mathbf{n}}_j) = \varepsilon_{ij} \widetilde{\mathbf{n}}_i [(1 - \exp(-\mathbf{A}_{rij} / \mathbf{RT}))].$$
(2.2)

При |A_{rij}| < RT, действительно,

$$v_{ij} \approx \varepsilon_{ij} \widetilde{n}_i \frac{A_{rij}}{RT} = L_{ij} \cdot A_{rij},$$
 (2.3)

где L_{ij} – величина, определяемая равновесным состоянием системы и поэтому не зависящая от значения химического сродства A_{rij}, т. е. термодинамической силы реакции.

Очевидно, что вывод о пропорциональности между скоростью реакции и ее химическим сродством справедлив и в ситуации, когда вблизи термодинамического равновесия рассматривается не элементарная, но произвольная сложная стехиометрическая брутто-реакция, которой можно приписать определенное значение химического сродства (см., например, выражение (1.19)).

§ 2.2. Взаимодействие термодинамических процессов и линейные соотношения Онзагера

Все термодинамические параметры (процессы) могут быть охарактеризованы собственными значениями скорости (потока) и движущей силы. Однако если в системе одновременно протекает несколько термодинамических процессов, последние могут оказывать взаимное влияние друг на друга. В результате скорость каждого из них, иными словами, поток каждого термодинамического параметра, будет зависеть не только от «своей» термодинамической силы, но и от движущих сил всех других процессов, происходящих в системе. Возможность взаимовлияния термодинамических процессов является принципиальной для построения термодинамики неравновесных процессов. В частности, в ряде случаев это позволяет достаточно корректно описывать сложные и / или трудно интерпретируемые другим способом явления.

Впервые принцип взаимодействия термодинамических процессов был выдвинут в 1931 г. Л. Онзагером. Согласно этому принципу, скорости многих взаимодействующих необратимых процессов могут быть описаны линейными дифференциальными уравнениями с постоянными коэффициентами:

$$J_i = \sum_j L_{ij} \nabla a_j \,,$$

где a_j – интенсивные термодинамические параметры (T, p, μ и т. д.), а L_{ij} – коэффициенты, не зависящие от значения градиентов параметров a_i , т. е. термодинамических сил $X_i \sim \nabla a_i$.

Данный принцип оказался очень плодотворным при рассмотрении многих необратимых процессов вблизи термодинамического равновесия системы, а соотношение

$$J_{i} = \sum_{j} L_{ij} X_{j}$$
(2.4)

в общем виде получило наименование линейного феноменологического уравнения взаимности Онзагера. При этом взаимодействующие термодинамические процессы называют сопряженными. Соотношения типа (2.4) применимы, например, в случаях одновременных диффузии веществ и переноса теплоты, протекания электрического тока и диффузии ионов, а также одновременного протекания в системе нескольких химических реакций (см. п. 2.3.4).

В простейшем случае взаимодействие двух процессов 1 и 2 в соответствии с принципом Онзагера можно записать с помощью соотношений

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2;$$

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2,$$

где J₁, J₂ и X₁, X₂ описывают потоки некоторых параметров и соответствующие этим параметрам термодинамические силы, а перекрестные коэффициенты L₁₂, L₂₁ соответствуют возможной взаимосвязи двух потоков и называются коэффициентами взаимности Онзагера.

Исходя из инвариантности законов движения частиц относительно обращения времени, Онзагер установил, что между коэффициентами взаимности L_{ij} и L_{ji} существует важное **соотношение взаимности**

$$L_{ij} = L_{ji}$$
.

Это соотношение показывает, что если поток необратимого процесса і испытывает влияние термодинамической силы X_j необратимого процесса ј через посредство коэффициента L_{ij} , то и поток процесса ј также испытывает влияние термодинамической силы X_i через посредство того же самого коэффициента $L_{ii} = L_{ii}^*$.

Существенно, что в соответствии с **принципом Кюри** значения коэффициентов взаимности L_{ij} могут быть отличны от нуля лишь в ситуации, когда взаимодействующие термодинамические силы X_j имеют одинаковую пространственную раз-

^{*} Впоследствии (1945 г.) Х. Казимир установил, что при наличии взаимодействия с магнитным полем и ненулевых угловых скоростей для некоторых коэффициентов взаимности выполняется соотношение L_{ij} = -L_{ij}. Об особенностях соотношения недиагональных коэффициентов взаимности для сопряженных химических превращений см. в разд. 2.3.5.

мерность (являются, например, либо скалярными, либо векторными величинами).

Соотношение (2.4) позволяет описать общую скорость производства энтропии в сложных системах.

В общем случае, когда в системе одновременно протекают несколько процессов,

$$\boldsymbol{P} = T \frac{d_i S}{dt} = \sum_k J_k X_k > 0.$$
 (2.5)

При $J_k = \sum_j L_{kj} X_j$ и L_{kj} = L_{jk} отсюда следует простое выраже-

ние для общей скорости диссипации энергии

$$\boldsymbol{P} = T \frac{d_i S}{dt} = \sum_k \sum_j L_{kj} X_j X_k > 0.$$

Данное положительно определенное квадратичное выражение называют диссипативной функцией Рэлея– Онзагера.

В силу того что при протекании в системе необратимых процессов величина $\boldsymbol{P} = T \frac{d_i S}{dt}$ всегда положительна, а значения независимых термодинамических сил произвольны, кроме соотношений взаимности для коэффициентов Онзагера справедливы также соотношения

$$L_{ii} \geq 0; \quad L_{ij} > -(L_{ii} X_i^2 + L_{jj} X_j^2) \ / \ 2 \ X_i X_j \ .$$

Знак недиагональных коэффициентов взаимности может быть произвольным.

Размерности термодинамических сил и коэффициентов L_{jk} следует подбирать таким образом, чтобы размерности правой и левой частей в выражениях типа (2.4) совпадали (например, Дж · c⁻¹).

Очевидно, что в обсуждаемом линейном приближении скорость производства энтропии (или диссипации энергии) можно выразить и как квадратичную функцию потоков J_i:

$$\label{eq:posterior} \boldsymbol{P} = T \frac{d_i S}{dt} = \sum_k \sum_j \widetilde{L}_{kj} J_k J_j ~.$$

Коэффициенты \tilde{L}_{kj} также называют коэффициентами Онзагера; эти коэффициенты имеют те же свойства, что и коэффициенты Luentuentue Luentue Luentue Luentue dis / dt, является эквивалентным «силовому» представлению и в некоторых случаях может быть более предпочтительно для математического анализа.

Феноменологические соотношения взаимности Онзагера играют важную роль в термодинамике неравновесных процессов и находят непосредственное использование в анализе некоторых свойств мембранных, химических, каталитических и биологических систем вблизи термодинамического равновесия.

Так, используя эти отношения и экспериментально определяя значения коэффициентов L_{jk}, можно установить количественную взаимосвязь между одновременно протекающими в системе процессами даже в отсутствие детальной информации о механизме рассматриваемых процессов. В ряде случаев (например, для сопряженных химических реакций с известной схемой элементарных превращений) коэффициенты взаимности можно вычислить, исходя из конкретного механизма рассматриваемого процесса (см. разд. 2.3.5). Однако нередко для проведения качественного анализа эти коэффициенты используют как феноменологические.

Существенно, что для многих типов химически реакционноспособных систем соотношения, аналогичные феноменологическим уравнениям взаимности Онзагера, справедливы и вдали от термодинамического равновесия (см. разд. 2.3.4).

§ 2.3. Примеры взаимодействующих процессов

2.3.1. Транспорт вещества через мембрану при наличии осмоса

Рассмотрим проницаемую **мембрану**, разделяющую фазы I и II разбавленного, например водного, раствора некоторого вещества. Очевидно, через мембрану могут проходить поток
воды J_1 и поток J_2 растворенного в ней вещества. Движущей силой потока растворителя (воды) J_1 является разность гидростатических давлений Δp в разделенных фазах, в то время как поток растворенного вещества **относительно растворителя** J_2 обусловлен наличием разности (градиента) осмотических давлений этого вещества $\Delta \pi$ по обе стороны мембраны $(\Delta \pi = \Delta c RT)^*$.

В соответствии с соотношениями Онзагера каждый из рассматриваемых потоков сопряжен с обеими термодинамическими силами $X_1 = \Delta p$ и $X_2 = \Delta \pi$. Тогда

$$\begin{split} &J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2 = L_{11} \Delta p + L_{12} \Delta \pi, \\ &J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2 = L_{21} \Delta p + L_{22} \Delta \pi. \end{split}$$

Данная система уравнений означает, что поток воды J₁, проходящей через мембрану, в общем случае определяется не только разностью гидростатических давлений по обе стороны мембраны, но зависит также от потока растворенного в ней вещества, вызванного наличием разности осмотических давлений этого вещества. Это позволяет на феноменологическом уровне описать взаимосвязь обоих рассматриваемых процессов.

В частности, можно ввести коэффициент избирательности мембраны

$$\gamma = -L_{21} / L_{11}$$
,

который характеризует степень проницаемости мембран для избранных растворителя и растворенного вещества и одновременно указывает на некоторые особенности механизма переноса растворенного вещества.

Например, для грубой (крупнопористой) мембраны $\gamma \rightarrow 0$ и при L₁₁ $\neq 0$ обязательно L₂₁ $\rightarrow 0$. Следовательно, перенос растворенного вещества через грубую мембрану совершается независимо от движения воды. Для тонкопористой

^{*} В «чистом» виде явление осмоса заключается в диффузии молекул растворителя через полупроницаемые мембраны, пропускающие только растворитель.

мембраны возможно $\gamma = 1$ и как следствие L₁₁ = -L₂₁, что свидетельствует о сильной взаимосвязи потоков растворенного вещества и растворителя – воды – и характерно для полупроницаемой мембраны. Значение коэффициента γ можно найти экспериментальным путем, определяя величину потока воды в отсутствие гидростатического давления ($\Delta p = 0$) под действием лишь разности осмотических давлений ($\Delta \pi \neq 0$).

Подобным образом можно рассмотреть и более сложные процессы транспорта вещества и электрически заряженных частиц через мембраны.

2.3.2. Активный транспорт вещества через мембрану

При протекании по разные стороны частично проницаемой мембраны сопряженных химических превращений за счет энергии сопрягающих (например, метаболических в живых организмах) процессов возможно возникновение «активного» переноса вещества через мембрану. В принципе, этот перенос может идти против химического потенциала отдельных компонентов.

Рассмотрим два сопряженных между собой процесса, характеризующихся потоками J₁ и J₂:

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2,$$

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2,$$

где первый процесс – **сопряженный** – идет против движущей силы X₁ (J₁X₁ < 0) за счет энергии второго **сопрягающего** процесса (J₂X₂ > 0). В качестве количественной меры сопряженности этих процессов можно использовать величину

$$q = L_{12} / \sqrt{L_{11} L_{22}}$$
,

которая меняется в пределах

$$-1 \le q \le 1$$
.

При q = 0 обязательно L₁₂ = L₂₁ = 0 и оба процесса не зависят друг от друга, а потоки соответствующих им термодинамических параметров пропорциональны значениям «собственных» термодинамических сил: $J_1 = L_{11}X_1 \quad \mu \quad J_2 = L_{22}X_2.$

Значения q = ±1 отвечает полной сопряженности систем. При q < 0 увеличение движущей силы одного процесса приводит к уменьшению потока сопряженного с ним процесса.

Энергетическая эффективность сопряжения определяется соотношением $\left| \frac{J_1 X_1}{J_2 X_2} \right|$ и в совершенных биологических систе-

мах может достигать значений 80–90 % (например, для окислительного фосфорилирования).

В энергетических процессах, происходящих в живых организмах на моно- или бислойных мембранах, потоки (скорости) сопряженного J_1 (например, синтез АТФ из АДФ) и сопрягающего J_2 (окисление пищевого субстрата) процессов контролируются механизмом сопряжения. Так, в начальный период функционирования системы скорость J_2 мала, что одновременно сопровождается установлением максимальных значений движущей силы X_1 для сопряженного процесса синтеза АТФ. В установившемся стационарном по концентрации АТФ

состоянии сопряженный поток $\overline{J}_1 = 0$, а $X_1 = X_1^{min} = -\frac{L_{12}}{L_{11}}X_2$.

При этом стационарное значение потока для сопрягающего процесса

$$\overline{J}_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 = L_{12}(-\frac{L_{12}}{L_{11}}X_2) + L_{22}X_2 = L_{22}(1-q^2)X_2.$$

Даже в стационарном состоянии при $q^2 \neq 1$ этот поток не равен нулю. Однако в полностью сопряженной системе, для которой $q^2 = 1$, в стационарном состоянии скорость окисления пищи падает и $\overline{J}_2 = 0$.

Таким образом, система дыхательного контроля в митохондриях живых организмов определяет скорость J_2 окисления пищевого субстрата в зависимости от изменения отношения концентраций АДФ и АТФ, т. е. движущей силы X_1 сопряженного процесса. Очевидно, что при $q^2 \neq 1$ поддержание в организме даже небольшой, но постоянной (стационарной) концентрации АТФ требует отличной от нуля скорости окисления пищевого субстрата.

Ясно, однако, что использованные соотношения взаимности носят феноменологический характер и сами по себе не раскрывают конкретных механизмов функционирования систем окислительного фосфорилирования.

2.3.3. Примеры сопряженных процессов в пространственно-неоднородных системах

В пространственно неоднородных системах могут существовать градиенты величин Т, р и др. Поэтому рассмотрение термодинамического сопряжения процессов в таких системах должно учитывать эти градиенты.

«Классическими» сопряженными процессами в системах без химических превращений компонентов являются широко обсуждаемые в физике термоэлектрические явления в неоднородных электрических проводниках. Следствием сопряженности термодинамических процессов в таких проводниках являются эффекты Зеебека, Пельтье и Томсона.

Эффектом Зеебека называют возникновение термоЭДС в замкнутой электрической цепи в случае использования разных металлов и поддержания спаев этих металлов при разной температуре.



Рис. 2.1. Возникновение термоЭДС в замкнутой электрической цепи, составленной из двух разных металлов 1 и 2. T₁ и T₂ – температуры спаев

Это явление широко используют, например, для измерения температуры с помощью термопары. Возникновение термоЭДС при этом обусловлено перераспределением носителей тока по проводникам вследствие наличия градиента температуры.

Очевидно, что при взаимодействии потока электронов (электрического тока) и потока теплоты величина термоЭДС т. е. термодинамической силы, обеспечивающей появление тока, оказывается линейной термодинамической силе **сопря**- **гающего** процесса термодиффузии электрических зарядов, т. е. величине $\Delta T = T_2 - T_1$ (рис. 2.1).

Эффект Пельтье заключается в выделении или поглощении теплоты на контакте двух проводников разной природы. Эффект нашел практическое применение в специальных холодильниках, в которых охлаждающим элементом является контакт двух специальным образом подобранных полупроводников (рис. 2.2).



Рис. 2.2. Возникновение разности температур спаев проводников разной природы при пропускании через замкнутую цепь электрического тока J_e, вызванного внешним источником (условно изображенным в правой части)

Очевидно, что разность температур спаев в рассматриваемом случае будет пропорциональна току J_e в цепи.

Эффект Томсона заключается в выделении в проводнике дополнительной теплоты (сверх хорошо известной «джоулевой», выделяемой за счет конечного значения электропроводности) за счет совместного действия теплопроводности и электропроводности*.

В физической химии примером сопряженных процессов в неоднородных системах являются **термохимический** и **ме-ханокалорический эффекты**.

Подобно термоэлектрическому эффекту Зеебека, **термо**механический эффект заключается в возникновении разности давлений dp = $p_2 - p_1$ в резервуарах с флюидом (жидкостью или газом), соединенных капилляром, при поддержании в них разных температур с dT = $T_2 - T_1$. В случае, когда резервуары отделены один от другого пористой перегородкой, этот эффект называют **термоосмосом**.

Явление, обратное термомеханическому эффекту, т. е. появление разности температур в результате создания разно-

^{*} Подробнее о термодинамических явлениях можно узнать из изданий, приведенных в библиографическом списке.

сти давлений в сосудах, называют механокалорическим эффектом.

Рассмотрим причину возникновения и ожидаемую величину термомеханического эффекта. Пусть два сосуда 1 и 2 наполнены некоторым одинаковым флюидом (жидкостью или газом) и связаны между собой капилляром, причем вещество флюида в сосудах поддерживают при заданных постоянных температурах T и T + dT. Обозначим через J_Q поток энергии, проходящий между сосудами через капилляр, и через J_c возможный поток вещества флюида, проходящий через этот же капилляр за счет диффузии флюида (рис. 2.3).



Рис. 2.3. К возникновению термомеханического эффекта. Схематически изображен капилляр, соединяющий два сосуда

Термодинамические силы, вызывающие эти потоки, согласно найденным выше соотношениям (см. разд. 1.6), определяются выражением

$$X_1 = -\frac{1}{T}\nabla T, \ X_2 = -\nabla \frac{\mu}{T}.$$

В соответствии с линейными соотношениями взаимности Онзагера

$$J_{Q} = L_{11}X_{1} + L_{12}X_{2},$$

$$J_{c} = L_{21}X_{1} + L_{22}X_{2}.$$
(2.10)

В стационарном по давлению флюида состоянии в рассматриваемой системе поток вещества J_c через капилляр равен нулю, но поток энергии J_Q остается постоянной величиной. Поэтому для стационарного состояния указанного типа из приведенных выше формул получаем

$$-L_{22}X_{2}=L_{21}X_{1},$$

или

$$\mathsf{L}_{22}\nabla\frac{\mu}{\mathsf{T}} = -\frac{\mathsf{L}_{21}}{\mathsf{T}^2}\nabla\mathsf{T} \; .$$

Отсюда

$$d\!\left(\frac{\mu}{T}\right)\!=\!-\frac{L_{21}}{L_{22}}\frac{dT}{T^2}.$$

Для моля однокомпонентного флюида

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \frac{d\mu}{T} - \frac{\mu}{T^2}dT = \frac{-SdT + Vdp}{T} - \frac{\mu}{T^2}dT = \frac{V}{T}dp - \frac{H}{T^2}dT,$$

где V и H – мольные объем и энтальпия флюида, так как в нашем случае μ = H – ST.

Из сопоставления обоих выражений для $d\left(\frac{\mu}{T}\right)$ находим

$$\frac{dp}{dT} = \frac{H - L_{21}/L_{22}}{VT},$$

или, используя соотношение взаимности Онзагера L₁₂ = L₂₁,

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{L_{12} / L_{22} - H}{VT}$$

Из этого выражения видно, что термомеханический эффект будет существовать только тогда, когда молярная энтальпия флюида не равна значению отношения L₁₂ / L₂₂.

Для выяснения смысла этого отношения рассмотрим два сосуда при одинаковой температуре (термодинамическая сила X₁ равна нулю). Тогда из уравнений (2.10) получаем

$$J_{Q} = \frac{L_{12}}{L_{22}} J_{c}$$
,

т. е. величина L₁₂ / L₂₂ = E* соответствует некоторой **«энергии** переноса» (количеству энергии, перенесенной единицей

массы флюида из первого сосуда во второй при изотермическом процессе).

При таком переносе энергии температура Т и давление р в сосуде 1 поддерживаются постоянными за счет поглощения теплоты Q* от внешнего источника теплоты и совершения флюидом механической работы. Поэтому изменение внутренней энергии флюида в сосуде 1 при вытекании из него моля флюида в соответствии с первым началом термодинамики равно

$$U = Q^* - E^* - pV,$$

откуда

$$Q^* = E^* - H.$$

Теплота Q^{*} = E^{*} – H, поглощенная в сосуде *1* молем флюида, перенесенного из сосуда *1* в сосуд *2* при постоянных температуре и разности давлений, называется **теплотой переноса**.

Таким образом,

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{Q^*}{VT}, \qquad (2.11)$$

и, следовательно, при положительном значении Q* в стационарном состоянии более высокое давление устанавливается там, где более низкая температура.

В качестве конкретного примера использования уравнения (2.11) рассмотрим **эффект Кнудсена** для стационарного состояния сосудов с разреженными идеальными газами разной температуры и малым отверстием между ними. Малость отверстия в данном случае означает, что молекулы гораздо чаще сталкиваются со стенками отверстия, чем друг с другом, т. е. реализуется режим кнудсеновской диффузии.

На основании кинетической теории газа легко найти, что энергия переноса Е*, отнесенная на моль газа, равна

E* = 2RT.

Действительно, в отсутствие столкновения молекул для движения молекулы через отверстие, находящееся перпендикулярно оси х,

$$J_{Q} = \int_{0}^{\infty} \frac{mv^{2}}{2} v_{x} dn(v_{x}) = \frac{m(v_{y}^{2} + v_{z}^{2})}{2} \int_{0}^{\infty} v_{x} dn(v_{x}) + \frac{m}{2} \int_{0}^{\infty} v_{x}^{3} dn(v_{x});$$

$$J_{c} = \int_{0}^{\infty} v_{x} dn(v_{x}).$$

Здесь m – масса молекулы; v – скорость движения молекулы; v_i – составляющие этой скорости по соответствующей координате; $n(v_i)$ – количество частиц с заданным значением v_i в единице объема. Отсюда

$$\frac{J_{Q}}{J_{c}} = \frac{m(v_{y}^{2} + v_{z}^{2})}{2} + \frac{\frac{m}{2}\int_{0}^{\infty} v_{x}^{3}dn(v_{x})}{\int_{0}^{\infty} v_{x}dn(v_{x})}.$$

При наличии распределения Максвелла по скоростям молекул

$$\frac{dn}{n} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}\left(u^2 + v^2 + w^2\right)} du dv dw ,$$

и при справедливости интегральных соотношений

$$\int_{0}^{\infty} e^{-ax^{2}} x^{3} dx = \frac{1}{2a^{2}},$$
$$\int_{0}^{\infty} e^{-ax^{2}} x dx = \frac{1}{2a}$$

справедливо уравнение

$$\frac{\mathrm{dn}(v_{x})}{n} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{\frac{mv_{x}^{2}}{2kT}} \mathrm{d}v_{x}$$

и, следовательно,

$$\int_{0}^{\infty} v_{x}^{3} dn(v_{x}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{0}^{\infty} e^{-\frac{mv_{x}^{2}}{2kT}} v_{x}^{3} dv_{x} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \frac{1}{2(m/2kT)^{2}},$$

$$\int_{0}^{\infty} v_{x} dn(v_{x}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \frac{1}{2(m/2kT)}.$$

Поэтому

$$\frac{J_Q}{J_C} = kT + \frac{m}{2} \left(\frac{2kT}{m}\right) = 2kT .$$

Поскольку для моля молекул идеального одноатомного газа энтальпия

$$H = U + pV = \frac{3}{2}RT + RT = \frac{5}{2}RT$$
,

теплота переноса для такого газа

$$Q^{\star} = E^{\star} - H = -\frac{1}{2}RT$$

имеет отрицательное значение.

Считая, что температуры газов в сосудах различаются не сильно и, следовательно, $T_1\approx T_2,$ и подставляя в соотношение (2.11) выражение для Q*, получаем

$$\frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1} = \frac{R}{2V} = \frac{p_1}{2T_1},$$

или

$$\frac{p_2 - p_1}{p_1} = \frac{1}{2} \frac{(T_2 - T_1)}{T_1}.$$

Таким образом,

$$\frac{p_2}{p_1} = 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1} \right) \approx \sqrt{1 + \frac{T_2 - T_1}{T_1}} = \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \ .$$

Отсюда следует соотношение Кнудсена

$$\frac{\mathbf{p}_1}{\sqrt{\mathbf{T}_1}} = \frac{\mathbf{p}_2}{\sqrt{\mathbf{T}_2}}$$

Данное соотношение говорит о том, что при соединении двух сосудов с разной температурой достаточно узким капилляром (длина свободного пробега молекул больше диаметра капилляра) давление будет больше в том сосуде, который горячее.

В случае идеального газа и **большого размера отверстия** между сосудами, т. е. когда газ проходит через него **макроскопическим** потоком, энергия переноса E* включает кроме внутренней энергии также и работу pV. Поэтому для идеального газа

$$E^* = U + pV \equiv H$$
, $Q^* = E^* - H = 0$,

откуда

$$dp / dT = 0$$
, $P_1 = P_2$.

Таким образом, термомеханический эффект в случае отверстий большого размера не наблюдается.

2.3.4. Модифицированные уравнения Онзагера для сопряженных химических превращений вдали от равновесия

Запись уравнений взаимности Онзагера при наличии сопряжения в химически реакционноспособных системах имеет некоторые особенности.

Термодинамические силы в химических системах можно ввести только для отдельных элементарных реакций и стехиометрических брутто-превращений. В то же время в кинетике сложных систем обычно рассматривают потоки (скорости) не элементарных реакций, а конкретных химических компонентов. В случае участия этих компонентов в нескольких каналах превращений в общем случае ввести единую химическую переменную по веществу нельзя. Поэтому последовательное рассмотрение термодинамического сопряжения возможно лишь для параллельно протекающих стехиометрических (т. е. стационарных) брутто-реакций, каждая из которых характеризуется определенным сродством.

Кроме того, как показано в § 1.4, потоки концентраций химических компонентов в общем случае определяются разностями термодинамических напоров реакционных групп, а не непосредственно термодинамическими силами – значениями химического сродства реакций.

Рассмотрим простейшую схему параллельно протекающих брутто-превращений, включающую два параллельных канала независимого обратимого превращения исходного реагента R в продукты P₁ и P₂:

$$R \stackrel{\epsilon_1}{\underset{\epsilon_2}{\longleftarrow}} P_1; \qquad (2.12)$$

$$\mathsf{R} \stackrel{\sim}{\checkmark} \mathsf{P}_2.$$
 (2.13)

Будем считать, что основным направлением процесса является самопроизвольно осуществляемое превращение R в P₁ (брутто-процесс Σ 1). Это возможно, когда химический потенциал μ_R (и, следовательно, «термодинамический напор» $\widetilde{R} \equiv \exp(\mu_R/RT)$) соединения R выше химического потенциала μ_{P_1} (соответственно термодинамического напора $\widetilde{P_1} \equiv \exp(\mu_{P_1}/RT)$) соединения P₁. Аналогичное соотношение между μ_R и μ_{P_2} необходимо и для протекания превращения соединения R в «побочное» соединение P₂ (рис. 2.4, *a*).



Рис. 2.4. Графическая интерпретация процессов, происходящих в рассматриваемой системе с двумя сопряженными реакциями, в шкале текущих химических потенциалов в случае: *а* – отсутствия; *б* – наличия общего интермедиата для получения продуктов Р₁ и Р₂. Звездочкой помечены ситуации, когда происходит «обращение» направления процесса и «побочный» продукт Р₂ вовлекается в процессы получения «основного» продукта Р₁

В случае, когда оба рассматриваемых брутто-превращения являются следствием элементарных реакций и поэтому отсутствуют общие интермедиаты, скорости превращения описываются простой кинетической схемой:

$$\begin{split} J_{P_1} &= v_{\Sigma P_1} = \frac{d[P_1]}{dt} = \epsilon_{\Sigma P_1} (\widetilde{R} - \widetilde{P}_1), \\ J_{P_2} &= v_{\Sigma P_2} = \frac{d[P_2]}{dt} = \epsilon_{\Sigma P_2} (\widetilde{R} - \widetilde{P}_2). \end{split}$$

Обсуждаемые химические превращения можно наглядно изобразить в координатах текущих (например, стационарных) значений химических потенциалов (см. рис. 2.4,*a*), где химические потенциалы компонентов R, P₁ и P₂ являются «внешними» параметрами. Для рассматриваемой ситуации с отсутствием общих интермедиатов влияние второй реакции на первую окажется возможным только в ситуации, когда химический потенциал μ_{P_2} соединения P₂ (его «термодинамический напор» \widetilde{P}_2) окажется выше химического потенциала соединения R (его «термодинамического напора» \widetilde{R}). В этом случае становится возможным протекание последовательности реакций P₂ \rightarrow R \rightarrow P₁ и, таким образом, вовлечение вещества P₂ в качестве дополнительного субстрата для основной реакции R \rightarrow P₁.

Явление сопряжения химических процессов в приведенном примере не проявляется. Такое сопряжение возникает только при наличии интермедиатов, общих для обеих реакций.

Покажем это на примере рассмотренных параллельных реакций. Пусть превращения Σ1 и Σ2 являются бруттопроцессами с общим интермедиатом Y и описываются простейшей схемой:

$$R \stackrel{\epsilon_{A}}{\longleftarrow} Y,$$

$$Y \stackrel{\epsilon_{2}}{\longleftarrow} P_{1},$$

$$Y \stackrel{\epsilon_{2}}{\longleftarrow} P_{2}.$$
(2.14)

Скорость образования интермедиата У при этом запишется в виде

$$v_{Y} = \frac{d[Y]}{dt} = \varepsilon_{A}(\widetilde{R} - \widetilde{Y}) - \varepsilon_{1}(\widetilde{Y} - \widetilde{P}_{1}) - \varepsilon_{2}(\widetilde{Y} - \widetilde{P}_{2}).$$

В стационарном по концентрации интермедиата Y режиме v_Y = 0, и соответствующее ему стационарное значение \widetilde{Y} дается выражением

$$\widetilde{\mathbf{Y}} = \frac{\varepsilon_{\mathsf{A}}\widetilde{\mathsf{R}} + \varepsilon_{1}\widetilde{\mathsf{P}}_{1} + \varepsilon_{2}\widetilde{\mathsf{P}}_{2}}{\varepsilon_{\mathsf{A}} + \varepsilon_{1} + \varepsilon_{2}},$$

При этом очевидно, что в случае $\widetilde{R} > \widetilde{P}_1$, \widetilde{P}_2 значение \widetilde{Y} находится между значениями \widetilde{R} и min{ \widetilde{P}_1 , \widetilde{P}_2 }.

Стационарная скорость накопления компонентов $\widetilde{\mathsf{R}}$ и P_2 соответствует выражениям

$$J_{\Sigma 1} = v_{P_{1}} = \frac{d[P_{1}]}{dt} = \varepsilon_{1}(\widetilde{Y} - \widetilde{P}_{1}) =$$

$$= \frac{\varepsilon_{1}}{\varepsilon_{A} + \varepsilon_{1} + \varepsilon_{2}} \left\{ \varepsilon_{A}(\widetilde{R} - \widetilde{P}_{1}) + \varepsilon_{2}(\widetilde{P}_{2} - \widetilde{P}_{1}) \right\};$$

$$J_{\Sigma 2} = v_{P_{2}} = \frac{d[\widetilde{P}_{2}]}{dt} = \varepsilon_{2}(\widetilde{Y} - \widetilde{P}_{2}) =$$

$$= \frac{\varepsilon_{CX}}{\varepsilon_{A} + \varepsilon_{1} + \varepsilon_{2}} \left\{ \varepsilon_{A}(\widetilde{R} - \widetilde{P}_{2}) + \varepsilon_{1}(\widetilde{P}_{1} - \widetilde{P}_{2}) \right\}.$$
(2.14)
$$(2.14)$$

Здесь индекс *Σ* подчеркивает, что рассматриваются потоки, результирующие из протекания брутто-процессов.

Видно, что рост значения \tilde{P}_2 всегда приводит к ускорению образования компонента P_1 . При этом в случае $\tilde{P}_2 > \tilde{Y}$, или $\tilde{P}_1 > \frac{\varepsilon_A \tilde{R} + \varepsilon_1 \tilde{P}_1}{\varepsilon_A + \varepsilon_1}$ (на рис. 2.4, *б* эта ситуация помечена звездочкой), скорость накопления соединения P_2 принимает отрицательное значение. Это отвечает вовлечению в реакцию получения вещества P_1 не только вещества R, но и вещества P_2 за счет наличия сопряженного превращения $P_1 \rightarrow P_2$.

Формально это означает, что, несмотря на $\mu_R > \mu_{P_2}$, образования соединения P_2 из R не происходит, т. е. вследствие термодинамического сопряжения двух брутто-процессов и процесс $\Sigma 2$ с участием P_2 идет в «неположенную» для него сторону (см. подразд. 1.2.3).

Физическая причина возникновения сопряжения при параллельном протекании нескольких химических реакций заключена в возможности вовлечения одного и того же интермедиата (химический потенциал которого является «внутренней» по отношению к основным реактантам переменной) сразу в несколько каналов превращений.

Нетрудно обнаружить, что уравнения (2.14)–(2.15) можно преобразовать к виду

$$J_{\Sigma 1} = \frac{d[P_1]}{dt} = L_{11}(\tilde{R} - \tilde{P}_1) + L_{12}(\tilde{R} - \tilde{P}_2),$$

$$J_{\Sigma 2} = \frac{d[P_2]}{dt} = L_{21}(\tilde{R} - \tilde{P}_1) + L_{22}(\tilde{R} - \tilde{P}_2),$$
(2.16)

где

$$L_{11} = \frac{\varepsilon_1(\varepsilon_A + \varepsilon_2)}{\varepsilon_A + \varepsilon_1 + \varepsilon_2}, \quad L_{22} = \frac{\varepsilon_2(\varepsilon_A + \varepsilon_1)}{\varepsilon_A + \varepsilon_1 + \varepsilon_2},$$

$$L_{12} = L_{21} = -\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_A + \varepsilon_1 + \varepsilon_2}.$$
(2.17)

Очевидно, что система уравнений (2.16) для рассмотренной выше совокупности реакций, сопряженных общим интермедиатом, является при этом ничем иным, как полным аналогом уравнений Онзагера

$$J_{\Sigma i} = \sum_{j} L_{ij} X'_j \tag{2.18}$$

для сопряженных потоков $J_{\Sigma i}$ термодинамических параметров і (в нашем случае это скорости брутто-реакции і) и соответст-

вующих этим потокам «динамических» движущих сил X'_i. При этом L_{ij} – «коэффициент взаимности Онзагера», который характеризует степень сопряжения процессов и для которого выполняется необходимые для обычных коэффициентов взаимности правила L_{ii} ≥ 0 , L_{ij} = L_{ji}. Существенным отличием уравнений (2.18) от традиционных уравнений Онзагера является лишь одна важная особенность: в качестве сил X'_i в системе уравнений (2.18) фигурируют не непосредственно величины термодинамического сродства (т. е. простые разности химических потенциалов исходного реагента и продукта брутто-превращения) по избранному каналу сопряженного процесса, характерные для «линейной» неравновесной термодинамики, а соответствующие им **разности термодинамических напоров** (разности абсолютных активностей) исходного реагента и продуктов превращения: $\widetilde{X}'_i = \widetilde{R} - \widetilde{P}_i$.

Данная особенность уравнений (2.18) является чрезвычайно важной, так как для довольно «простых» схем сопряженных химических процессов (в частности, произвольной совокупности мономолекулярных и сводимых к ним элементарных реакций) позволяет распространить действие линейных уравнений Онзагера на области, **сколь угодно удаленные** от состояния термодинамического равновесия и поэтому традиционно считавшиеся уделом рассмотрения лишь «нелинейной» неравновесной термодинамики, не поддающейся существенной алгоритмизации и поэтому обобщениям.

Сказанное легко обобщить на случай параллельного протекания произвольного числа брутто-реакций с произвольным числом каналов с мономолекулярными или сводимыми к ним превращениями интермедиатов: для стационарных по общим интермедиатам условий протекания параллельных бруттореакций скорости этих брутто-реакций являются взаимозависимыми. При этом скорости v_{Σi} образования (расходования) продуктов конечных реакционных групп P_i по i-му каналу параллельных брутто-превращений (i = 1, ..., m) из исходной реакционной группы R_i описываются «модифицированными» уравнениями взаимности Онзагера – соотношениями типа

$$J_{\Sigma i} \equiv v_{\Sigma_j} = \sum_{j=1}^m L_{ij} X'_j = \sum_{j=1}^m L_{ij} (\widetilde{R}_j - \widetilde{P}_j), \qquad (2.19)$$

где \tilde{R}_j и \tilde{P}_j – напоры исходной и конечной **реакционной группы** по брутто-каналу ј.

«Динамические» силы X'_j = $\tilde{R}_j - \tilde{P}_j$ задаются внешними (по отношению к процессам промежуточных превращений внутри рассматриваемой химически реакционноспособной системы, находящейся в стационарном состоянии) параметрами – разностью термодинамических напоров исходного реагента и соответствующих продуктов по соответствующему каналу результирующих брутто-превращений.

Уравнения типа (2.19) для взаимосвязи скорости сопряженных брутто-реакций справедливы не только для мономолекулярных превращений интермедиатов, но и для любых схем превращений, линейных относительно интермедиатов (включая каталитические реакции). При этом значение L_{ij} может выражаться существенно более сложными, чем (2.17), соотношениями и зависеть от «термодинамических напоров» отдельных компонентов химических реакций (см. примеры в разд. 2.3.5). При этом всегда L_{ii} ≥ 0, однако связь между перекрестными коэффициентами L_{ij} и L_{ji} может быть несколько более сложной.

Уравнения типа (2.19) можно рассматривать как обобщение известного в катализе правила Хориути–Борескова на произвольную схему параллельных процессов, протекающих с общими интермедиатами.

2.3.5. Примеры нахождения коэффициентов взаимности Онзагера для параллельных брутто-реакций с общими интермедиатами

Пример 1

Рассмотрим два параллельных стехиометрических бруттопроцесса:

$$R \rightleftharpoons P_1;$$
 (2.20)

$$R + A \stackrel{\checkmark}{=} P_2, \qquad (2.21)$$

которые осуществляются по схеме

$$R \stackrel{\varepsilon_{1}}{\underset{\varepsilon_{2}}{\overset{\varepsilon_{2}}{\leftarrow}}} Y,$$
$$Y \stackrel{\varepsilon_{3}}{\underset{\varepsilon_{3}}{\leftarrow}} P_{1},$$
$$Y + A \stackrel{\varepsilon_{3}}{\overset{\varepsilon_{3}}{\leftarrow}} P_{2},$$

с общим интермедиатом Ү.

В системе действуют динамические движущие силы брутто-процессов

$$X'_{1} = \widetilde{R} - \widetilde{P}_{1},$$
$$X'_{2} = \widetilde{R} \cdot \widetilde{A} - \widetilde{P}_{2},$$

Выразим стационарные скорости по всем каналам параллельных брутто-реакций в соответствии с модифицированными соотношениями Онзагера:

$$J_{\Sigma 1} \equiv v_{P1} = \frac{d[P_1]}{dt} = \varepsilon_2 (\widetilde{Y} - \widetilde{P}_1) = L_{11} (\widetilde{R} - \widetilde{P}_1) + L_{12} (\widetilde{R} \cdot \widetilde{A} - \widetilde{P}_2),$$

$$J_{\Sigma 2} \equiv v_{P2} = \frac{d[P_2]}{dt} = \varepsilon_3 (\widetilde{Y} \cdot \widetilde{A} - \widetilde{P}_2) = L_{21} (\widetilde{R} - \widetilde{P}_1) + L_{22} (\widetilde{R} \cdot \widetilde{A} - \widetilde{P}_2).$$

В стационарных по интермедиату У условиях

$$\frac{d[Y]}{dt} = \varepsilon_1(\widetilde{R} - \widetilde{Y}) - \varepsilon_2(\widetilde{Y} - \widetilde{P}_1) - \varepsilon_3(\widetilde{Y} \cdot \widetilde{A} - \widetilde{P}_2) = 0$$

И

$$\widetilde{\mathbf{Y}} = \frac{\varepsilon_1 \widetilde{\mathbf{R}} + \varepsilon_2 \widetilde{\mathbf{P}}_1 + \varepsilon_3 \widetilde{\mathbf{P}}_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \widetilde{\mathbf{A}}}$$

Отсюда

$$\begin{split} v_{\Sigma 1} &= \frac{d[P_1]}{dt} = \frac{\epsilon_2}{\Sigma} \Big(\epsilon_1 \widetilde{R} + \epsilon_2 \widetilde{P}_1 + \epsilon_3 \widetilde{P}_2 - \epsilon_1 \widetilde{P}_1 - \epsilon_2 \widetilde{P}_1 - \epsilon_3 \widetilde{A} \cdot \widetilde{P}_1 \Big) = \\ &= \frac{\epsilon_2}{\Sigma} \Big(\epsilon_1 \widetilde{R} + \epsilon_3 \widetilde{P}_2 - \epsilon_1 \widetilde{P}_1 - \epsilon_3 \widetilde{A} \cdot \widetilde{P}_1 \pm \epsilon_3 \widetilde{A} \cdot \widetilde{R} \Big) = \end{split}$$

$$= \frac{\varepsilon_2}{\Sigma} \left\{ \varepsilon_1(\widetilde{\mathsf{R}} - \widetilde{\mathsf{P}}_1) - \varepsilon_3(\widetilde{\mathsf{R}} \cdot \widetilde{\mathsf{A}} - \widetilde{\mathsf{P}}_2) + \varepsilon_3 \widetilde{\mathsf{R}} \cdot \widetilde{\mathsf{A}} + \varepsilon_3 \widetilde{\mathsf{A}}(\widetilde{\mathsf{R}} - \widetilde{\mathsf{P}}_1) - \varepsilon_3 \widetilde{\mathsf{A}} \widetilde{\mathsf{R}} \right\} = \\ = \frac{\varepsilon_2(\varepsilon_1 + \varepsilon_3 \widetilde{\mathsf{A}})}{\Sigma} (\widetilde{\mathsf{R}} - \widetilde{\mathsf{P}}_1) - \frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3(\widetilde{\mathsf{R}} \cdot \widetilde{\mathsf{A}} - \widetilde{\mathsf{P}}_2)}{\Sigma},$$

где $\Sigma = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \widetilde{A}$.

Аналогично

$$\begin{split} \mathbf{v}_{\Sigma 2} &= \frac{\mathsf{d}[\mathbf{P}_2]}{\mathsf{d}t} = \frac{\varepsilon_3}{\Sigma} (\varepsilon_1 \widetilde{\mathsf{R}} \widetilde{\mathsf{A}} + \varepsilon_2 \widetilde{\mathsf{P}}_1 \widetilde{\mathsf{A}} + \varepsilon_3 \widetilde{\mathsf{P}}_2 \widetilde{\mathsf{A}} - \varepsilon_1 \widetilde{\mathsf{P}}_2 - \varepsilon_2 \widetilde{\mathsf{P}}_2 - \varepsilon_3 \widetilde{\mathsf{A}} \cdot \widetilde{\mathsf{P}}_2) = \\ &= -\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_2 \widetilde{\mathsf{A}} (\widetilde{\mathsf{R}} - \widetilde{\mathsf{P}}_1)}{\Sigma} + \frac{\varepsilon_3 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}{\Sigma} (\widetilde{\mathsf{R}} \cdot \widetilde{\mathsf{A}} - \widetilde{\mathsf{P}}_2) \end{split}$$

Следовательно,

$$L_{11} = -\frac{\varepsilon_2}{\Sigma} (\varepsilon_1 + \varepsilon_3 \widetilde{A}),$$
$$L_{12} = -\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3}{\Sigma},$$
$$L_{21} = -\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3 \widetilde{A}}{\Sigma},$$
$$L_{22} = -\frac{\varepsilon_2 (\varepsilon_1 + \varepsilon_3)}{\Sigma}$$

Заметим, что для данного примера L₁₂ ≠ L₂₁.

Однако при близости системы к равновесию симметрия недиагональных коэффициентов взаимности Онзагера все же имеет место.

Действительно, реальные движущие силы бруттопроцессов – это сродства брутто-превращений:

$$X_{\Sigma 1} = A_{r\Sigma 1} = \mu_R - \mu_{P_1},$$

 $X_{\Sigma 2} = A_{r\Sigma 2} = \mu_R - \mu_A - \mu_{P_2}.$

В случае близости к равновесию $\widetilde{R} \approx \widetilde{P}_1$ и $\widetilde{R} \cdot \widetilde{A} \approx \widetilde{P}_2$. При этом $X_{\Sigma 1} < RT$, $X_{\Sigma 2} < RT$ и

$$\begin{split} \mathsf{L}_{12}(\widetilde{\mathsf{R}}\cdot\widetilde{\mathsf{A}}-\widetilde{\mathsf{P}}_{2}) &= -\frac{\varepsilon_{2}\varepsilon_{3}}{\Sigma}(\widetilde{\mathsf{R}}\cdot\widetilde{\mathsf{A}}-\widetilde{\mathsf{P}}_{2}) \approx \\ &\approx -\frac{\varepsilon_{2}\varepsilon_{3}}{\Sigma}\cdot\widetilde{\mathsf{R}}\cdot\widetilde{\mathsf{A}}\cdot\frac{\mathsf{A}_{r\Sigma2}}{\mathsf{RT}} \equiv -\frac{\varepsilon_{2}\varepsilon_{3}\widetilde{\mathsf{R}}\cdot\widetilde{\mathsf{A}}}{\Sigma\cdot\mathsf{RT}}\mathsf{X}_{\Sigma2} \end{split}$$

С другой стороны,

$$L_{21}(\widetilde{R}-\widetilde{P}_{1}) = -\frac{\varepsilon_{2}\varepsilon_{1}\widetilde{A}}{\Sigma}(\widetilde{R}-\widetilde{P}_{1}) \approx -\frac{\varepsilon_{2}\varepsilon_{1}\widetilde{A}}{\Sigma}\cdot\widetilde{R}\frac{A_{r\Sigma1}}{RT} = -\frac{\varepsilon_{2}\varepsilon_{1}\widetilde{A}\cdot\widetilde{R}}{\Sigma\cdot RT}X_{\Sigma1}.$$

Иными словами, видно, что в случае близости бруттопроцессов к термодинамическому равновесию справедливы традиционные уравнения Онзагера

$$v_{\Sigma 1} = L'_{11}A_{r\Sigma 1} + L'_{12}A_{r\Sigma 2},$$

$$v_{\Sigma 2} = L'_{21}A_{r\Sigma 1} + L'_{22}A_{r\Sigma 2},$$

записанные через реальные движущие силы бруттопроцессов $X_{\Sigma 1} = A_{r\Sigma 1}$ и $X_{\Sigma 1} = A_{r\Sigma 2}$, причем недиагональные элементы матрицы взаимности оказываются симметричными:

$$\mathsf{L}_{12}' = \mathsf{L}_{21}' = -\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3 \mathbf{R} \cdot \mathbf{A}}{\Sigma \cdot \mathbf{R} \mathbf{T}}$$

Пример 2

Рассмотрим два параллельных стехиометрических бруттопроцесса

$$R_1 + A \stackrel{\checkmark}{=} P_1; \qquad (2.22)$$

$$R_2 \rightleftharpoons B + P_2, \qquad (2.23)$$

которые осуществляются по схеме

$$R_{1} \stackrel{\checkmark}{\longleftarrow} Y,$$

$$A + Y \stackrel{2}{\longleftarrow} P_{1},$$

$$Y \stackrel{3}{\longleftarrow} P_{2} + B$$

с общим интермедиатом Ү.

В данном случае действуют две динамические движущие силы

$$X'_1 = \widetilde{R}_1 \cdot \widetilde{A} - \widetilde{P}_1$$

И

$$X'_2 = \widetilde{R}_2 - \widetilde{B} \cdot \widetilde{P}_2$$

Поэтому записываем скорость параллельных бруттореакций в виде

$$J_{\Sigma 1} = v_{\Sigma 1} = \frac{d[P_1]}{dt} = \varepsilon_2 (\widetilde{A} \cdot \widetilde{Y} - \widetilde{P}_1) = L_{11} (\widetilde{R}_1 \cdot \widetilde{A} - \widetilde{P}_1) + L_{12} (\widetilde{R}_1 - \widetilde{B} \cdot \widetilde{P}_2),$$

$$J_{\Sigma 1} = v_{\Sigma 1} = \frac{d[P_2]}{dt} = \varepsilon_2 (\widetilde{A} \cdot \widetilde{Y} - \widetilde{P}_1) = L_{11} (\widetilde{R}_1 \cdot \widetilde{A} - \widetilde{P}_1) + L_{12} (\widetilde{R}_1 - \widetilde{B} \cdot \widetilde{P}_2),$$

$$J_{\Sigma 2} = v_{\Sigma 2} = \frac{d[P_2]}{dt} = \varepsilon_3 (\widetilde{Y} - \widetilde{P}_2 \cdot \widetilde{B}) = L_{21} (\widetilde{R}_1 \cdot \widetilde{A} - \widetilde{P}_1) + L_{22} (\widetilde{R}_1 - \widetilde{B} \cdot \widetilde{P}_2).$$

В стационарных по интермедиату условиях

$$\frac{d[\Upsilon]}{dt} = \varepsilon_1(\widetilde{R}_1 - \widetilde{\Upsilon}) - \varepsilon_2(\widetilde{A} \cdot \widetilde{\Upsilon} - \widetilde{P}_1) - \varepsilon_3(\widetilde{\Upsilon} - \widetilde{P}_2 \cdot \widetilde{B}) = 0$$

И

$$\widetilde{\mathbf{Y}} = \frac{\varepsilon_1 \widetilde{\mathbf{R}}_1 + \varepsilon_2 \widetilde{\mathbf{P}}_1 + \varepsilon_3 \widetilde{\mathbf{P}}_2 \cdot \widetilde{\mathbf{B}}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \widetilde{\mathbf{A}} + \varepsilon_3} \,.$$

Отсюда

$$\begin{split} \mathbf{V}_{\Sigma 1} &= \frac{d[\mathbf{P}_1]}{dt} = \frac{\epsilon_2(\epsilon_1 \widetilde{A} \cdot \widetilde{R}_1 + \epsilon_2 \widetilde{P}_1 \cdot \widetilde{A} + \epsilon_3 \widetilde{B} \cdot \widetilde{A} - \epsilon_1 \widetilde{P}_1 - \epsilon_2 \widetilde{A} \cdot \widetilde{P}_1 - \epsilon_3 \widetilde{P}_1)}{\epsilon_1 + \epsilon_2 \widetilde{A} + \epsilon_3} = \\ &= \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2 \widetilde{A} + \epsilon_3} \left\{ \epsilon_1 (\widetilde{A} \cdot \widetilde{R}_1 - \widetilde{P}_1) + \epsilon_3 (\widetilde{P}_2 \cdot \widetilde{A} \cdot \widetilde{B} - \widetilde{P}_1 \pm \widetilde{A} \cdot \widetilde{R}_1) \right\} = \\ &= \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2 \widetilde{A} + \epsilon_3} \left\{ (\epsilon_1 + \epsilon_3) (\widetilde{A} \cdot \widetilde{R}_1 - \widetilde{P}_1) - \epsilon_3 \widetilde{A} (\widetilde{R}_1 - \widetilde{P}_2 \cdot \widetilde{B}) \right\}, \\ \mathbf{V}_{\Sigma 2} &= \frac{d[\mathbf{P}_2]}{dt} = \frac{\epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_2 \widetilde{A} + \epsilon_3} \left\{ - \epsilon_2 (\widetilde{A} \cdot \widetilde{R}_1 - \widetilde{P}_1) + (\epsilon_1 + \epsilon_2 \widetilde{A}) (\widetilde{R}_1 - \widetilde{B} \cdot \widetilde{P}_2) \right\}. \end{split}$$

Следовательно,

129

$$L_{11} = \frac{\varepsilon_2(\varepsilon_1 + \varepsilon_3)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \widetilde{A} + \varepsilon_3},$$

$$L_{12} = -\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3 \widetilde{A}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \widetilde{A} + \varepsilon_3},$$

$$L_{21} = -\frac{\varepsilon_2 \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \widetilde{A} + \varepsilon_3},$$

$$L_{22} = \frac{\varepsilon_3(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \widetilde{A})}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \widetilde{A} + \varepsilon_3}.$$

Заметим, что **для данного примера также** $L_{12} \neq L_{21}$. Однако и здесь несложно показать, что при переходе к условиям близости брутто-превращения к равновесию, когда коэффициенты Онзагера относятся к истинным термодинамическим силам, $L'_{12} = L'_{21}$.

Пример 3

Найдем коэффициенты взаимности Онзагера для параллельных брутто-процессов

$$R \rightleftharpoons P_1 + P_3; \qquad (2.24)$$
$$R \rightleftharpoons P_2, \qquad (2.25)$$

которые осуществляется по схеме

$$R \stackrel{2}{\leftarrow} W,$$
$$W \stackrel{2}{\leftarrow} P_1 + Y,$$
$$W \stackrel{3}{\leftarrow} P_2,$$
$$Y \stackrel{4}{\leftarrow} P_3,$$

с двумя интермедиатами – Y и W.

Динамические движущие силы брутто-процессов

$$X_1' = \widetilde{R} - \widetilde{P}_1 \cdot \widetilde{P}_3$$

И

$$X_2' = \widetilde{R} - \widetilde{P}_2$$
.

Поэтому

$$J_{\Sigma 1} = v_{\Sigma 1} = \frac{d[P_1]}{dt} = \frac{d[P_3]}{dt} = \varepsilon_2(\widetilde{W} - \widetilde{P}_1\widetilde{Y}) = L_{11}(\widetilde{R} - \widetilde{P}_1 \cdot \widetilde{P}_3) + L_{12}(\widetilde{R} - \widetilde{P}_2),$$

$$J_{\Sigma 2} = v_{\Sigma 2} = \frac{d[P_2]}{dt} = \varepsilon_3(\widetilde{W} - \widetilde{P}_2) = L_{21}(\widetilde{R} - \widetilde{P}_1 \cdot \widetilde{P}_3) + L_{22}(\widetilde{R} - \widetilde{P}_2).$$

В стационарных по интермедиатам условиях

$$\begin{split} \frac{d[W]}{dt} &= \epsilon_1 (\widetilde{R} - \widetilde{W}) - \epsilon_2 (\widetilde{W} - \widetilde{P}_1 \cdot \widetilde{Y}) - \epsilon_3 (\widetilde{W} - \widetilde{P}_2) = 0 , \\ &\frac{d[Y]}{dt} = \epsilon_2 (\widetilde{W} - \widetilde{P}_1 \cdot \widetilde{Y}) - \epsilon_4 (\widetilde{Y} - \widetilde{P}_3) = 0 . \end{split}$$

Отсюда

$$\begin{split} \epsilon_{1}(\widetilde{R}-\widetilde{W}) &- \epsilon_{3}(\widetilde{W}-\widetilde{P}_{2}) - \epsilon_{4}(\widetilde{Y}-\widetilde{P}_{3}) = 0 \,, \\ \widetilde{W} &= \frac{\epsilon_{1}\widetilde{R} + \epsilon_{3}\widetilde{P}_{2} + \epsilon_{4}\widetilde{P}_{3} - \epsilon_{4}\widetilde{Y}}{\epsilon_{1} + \epsilon_{3}} \,, \\ \widetilde{Y} &= \frac{\epsilon_{1}\widetilde{R} + \epsilon_{3}\widetilde{P}_{2} + \epsilon_{4}\widetilde{P}_{3} - \epsilon_{1}\widetilde{W} - \epsilon_{3}\widetilde{W}}{\epsilon_{4}} \,, \\ \epsilon_{2} \Big[\epsilon_{4}\widetilde{W} - \widetilde{P}_{1}(\epsilon_{1}\widetilde{R} + \epsilon_{3}\widetilde{P}_{2} - \epsilon_{4}\widetilde{P}_{3} - \epsilon_{1}\widetilde{W} - \epsilon_{3}\widetilde{W}) \Big] - \\ &- \epsilon_{4}(\epsilon_{1}\widetilde{R} + \epsilon_{3}\widetilde{P}_{2} + \epsilon_{4}\widetilde{P}_{3} - \epsilon_{1}\widetilde{W} - \epsilon_{3}\widetilde{W} - \epsilon_{4}\widetilde{P}_{3}) = 0 \,. \end{split}$$

Обозначим

$$\Sigma \equiv \varepsilon_2 \varepsilon_4 + \varepsilon_1 \varepsilon_4 + \varepsilon_3 \varepsilon_4 + (\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_2 \varepsilon_3) \widetilde{\mathbf{P}}_1.$$

При этом

$$\begin{split} \widetilde{W} &= \left[\epsilon_2 \widetilde{P}_1 (\epsilon_1 \widetilde{R} + \epsilon_3 \widetilde{P}_2 + \epsilon_4 \widetilde{P}_3) + \epsilon_4 (\epsilon_1 \widetilde{R} + \epsilon_3 \widetilde{P}_2) \right] \big/ \Sigma , \\ \widetilde{Y} &= \left(\epsilon_1 \epsilon_2 \widetilde{R} + \epsilon_1 \epsilon_4 \widetilde{P}_3 + \epsilon_2 \epsilon_3 \widetilde{P}_3 + \epsilon_3 \epsilon_4 \widetilde{P}_3 + \epsilon_2 \epsilon_3 \widetilde{P}_2 \right) \big/ \Sigma . \end{split}$$

Отсюда

$$\begin{split} J_{\Sigma 1} = V_{\Sigma 1} &= \frac{d[P_1]}{dt} = \frac{d[P_3]}{dt} = \\ &= \epsilon_2 \epsilon_4 \left\{ \epsilon_1 (\widetilde{\mathsf{R}} - \widetilde{\mathsf{P}}_1 \widetilde{\mathsf{P}}_3) + \epsilon_3 \widetilde{\mathsf{P}}_2 - \epsilon_3 \widetilde{\mathsf{P}}_1 \widetilde{\mathsf{P}}_3 \pm \epsilon_3 \widetilde{\mathsf{R}} \right\} / \Sigma = \\ &= \epsilon_2 \epsilon_4 \left\{ (\epsilon_1 + \epsilon_3) (\widetilde{\mathsf{R}} - \widetilde{\mathsf{P}}_1 \widetilde{\mathsf{P}}_3) - \epsilon_3 (\widetilde{\mathsf{R}} - \widetilde{\mathsf{P}}_2) \right\} / \Sigma \\ J_{\Sigma 2} &= V_{\Sigma 2} = \frac{d[P_2]}{dt} = \frac{\epsilon_3}{\Sigma} \left\{ \epsilon_1 \epsilon_2 \widetilde{\mathsf{P}}_1 \widetilde{\mathsf{R}} + \epsilon_2 \epsilon_3 \widetilde{\mathsf{P}}_1 \widetilde{\mathsf{P}}_2 + \epsilon_2 \epsilon_4 \widetilde{\mathsf{P}}_1 \widetilde{\mathsf{P}}_3 + \epsilon_1 \epsilon_4 \widetilde{\mathsf{R}} + \epsilon_3 \epsilon_4 \widetilde{\mathsf{P}}_2 - \\ &- \epsilon_2 \epsilon_4 \widetilde{\mathsf{P}}_2 - \epsilon_1 \epsilon_4 \widetilde{\mathsf{P}}_2 - \epsilon_3 \epsilon_4 \widetilde{\mathsf{P}}_2 - \epsilon_1 \epsilon_2 \widetilde{\mathsf{P}}_1 \widetilde{\mathsf{P}}_2 - \epsilon_2 \epsilon_3 \widetilde{\mathsf{P}}_1 \widetilde{\mathsf{P}}_2 \right\} = \\ &= \frac{\epsilon_3}{\Sigma} \left\{ \epsilon_1 \epsilon_2 \widetilde{\mathsf{P}}_1 (\widetilde{\mathsf{R}} - \widetilde{\mathsf{P}}_2) + \epsilon_1 \epsilon_4 (\widetilde{\mathsf{R}} - \widetilde{\mathsf{P}}_2) + \epsilon_2 \epsilon_4 \widetilde{\mathsf{P}}_1 \widetilde{\mathsf{P}}_3 - \epsilon_2 \epsilon_4 \widetilde{\mathsf{P}}_2 \pm \epsilon_2 \epsilon_4 \widetilde{\mathsf{R}} \right\} = \\ &= \frac{\epsilon_3}{\Sigma} \left\{ (\epsilon_1 \epsilon_2 \widetilde{\mathsf{P}}_1 + \epsilon_1 \epsilon_4 + \epsilon_2 \epsilon_4) (\widetilde{\mathsf{R}} - \widetilde{\mathsf{P}}_2) - \epsilon_2 \epsilon_4 (\widetilde{\mathsf{R}} - \widetilde{\mathsf{P}}_1 \widetilde{\mathsf{P}}_3) \right\} \end{split}$$

Следовательно,

$$\begin{split} L_{11} &= \epsilon_2 \epsilon_4 (\epsilon_1 + \epsilon_3) / \Sigma , \\ L_{12} &= L_{21} = -\epsilon_2 \epsilon_3 \epsilon_4 / \Sigma , \\ L_{22} &= \epsilon_3 \left(\epsilon_1 \epsilon_2 \widetilde{P}_1 + \epsilon_1 \epsilon_4 + \epsilon_2 \epsilon_4 \right) / \Sigma . \end{split}$$

Пример 4

Найдем коэффициенты взаимности Онзагера для параллельных стехиометрических брутто-процессов

$$R_1 + R_2 = P_1;$$
 (2.26)
 $P_2,$ (2.27)

которые осуществляются по схеме

$$R_{1} \stackrel{7}{\rightleftharpoons} Y_{1},$$

$$Y_{1} + R_{2} \stackrel{2}{\rightleftharpoons} Y_{2},$$

$$Y_{2} \stackrel{3}{\rightleftharpoons} P_{1},$$

$$Y_{2} \stackrel{4}{\rightleftharpoons} Y_{3} \stackrel{5}{\rightleftharpoons} Y_{4} \stackrel{6}{\Leftarrow} Y_{5} \stackrel{7}{\rightleftharpoons} P_{2},$$

где Ү_і – интермедиаты.

Динамические движущие силы для брутто-реакций

$$X_1' = \widetilde{\mathsf{R}}_1 \cdot \widetilde{\mathsf{R}}_2 - \widetilde{\mathsf{P}}_1$$

И

$$X_2' = \widetilde{\mathsf{R}}_1 \cdot \widetilde{\mathsf{R}}_2 - \widetilde{\mathsf{P}}_2.$$

Скорости брутто-реакций по каналам

$$\begin{split} J_{\Sigma 1} &= v_{\Sigma 1} = \frac{d[P_1]}{dt} = \varepsilon_3 (\widetilde{Y}_2 - \widetilde{P}_1) = \\ &= L_{11} (\widetilde{R}_1 \cdot \widetilde{R}_2 - \widetilde{P}_1) + L_{12} (\widetilde{R}_1 \cdot \widetilde{R}_2 - \widetilde{P}_2), \\ J_{\Sigma 2} &= v_{\Sigma 2} = \frac{d[P_2]}{dt} = \varepsilon_4 (\widetilde{Y}_2 - \widetilde{P}_2) = \\ &= L_{21} (\widetilde{R}_1 \cdot \widetilde{R}_2 - \widetilde{P}_1) + L_{22} (\widetilde{R}_1 \cdot \widetilde{R}_2 - \widetilde{P}_2). \end{split}$$

Последовательный процесс, записанный в последней строке схемы превращений, можно заменить одним эффективным превращением

$$Y_2 \rightleftharpoons P_2 c \epsilon_{a\phi\phi} = \left(\frac{1}{\epsilon_4} + \frac{1}{\epsilon_5} + \frac{1}{\epsilon_6} + \frac{1}{\epsilon_7}\right)^{-1}$$

При этом в стационарных по интермедиатам Y_i условиях

$$\begin{split} \frac{d[Y_1]}{dt} &= \epsilon_1 (\widetilde{R}_1 - \widetilde{Y}_1) - \epsilon_2 (\widetilde{Y}_1 \cdot \widetilde{R}_2 - \widetilde{Y}_2) = 0 , \\ \frac{d[Y_2]}{dt} &= \epsilon_2 (\widetilde{Y}_1 \cdot \widetilde{R}_2 - \widetilde{Y}_2) - \epsilon_3 (\widetilde{Y}_2 - \widetilde{P}_1) - \epsilon_{9\varphi\varphi} (\widetilde{Y}_2 - \widetilde{P}_2) = 0 , \\ Y_2 &= \widetilde{R}_2 \cdot \widetilde{Y}_1 - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} (\widetilde{R}_1 - \widetilde{Y}_1) = \frac{1}{\epsilon_2} \Big[(\epsilon_2 \widetilde{R}_2 + \epsilon_1) \widetilde{Y}_1 - \epsilon_1 \widetilde{R}_1 \Big] , \\ \epsilon_1 (\widetilde{R}_1 - \widetilde{Y}_1) - (\epsilon_3 + \epsilon_{9\varphi\varphi}) (\widetilde{R}_2 \widetilde{Y}_1 - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} (\widetilde{R}_1 - \widetilde{Y}_1)) + \epsilon_3 \widetilde{P}_1 + \epsilon_{9\varphi\varphi} \widetilde{P}_2 = 0 . \end{split}$$

Обозначим

$$\Sigma = \varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_1 \varepsilon_3 + \varepsilon_1 \varepsilon_{3\varphi\varphi} + \varepsilon_2 (\varepsilon_3 + \varepsilon_{3\varphi\varphi}) \widetilde{\mathsf{R}}_2.$$

133

При этом

$$\begin{split} \widetilde{Y}_{1} &= \left[\epsilon_{1}\epsilon_{2}\widetilde{R}_{1} + (\epsilon_{3} + \epsilon_{3\varphi\varphi})\epsilon_{1}\widetilde{R}_{1} + \epsilon_{2}\epsilon_{3}\widetilde{P}_{1} + \epsilon_{2}\epsilon_{3\varphi\varphi}\widetilde{P}_{2} \right] \big/ \Sigma , \\ \widetilde{Y}_{2} &= (\epsilon_{1}\epsilon_{3}\widetilde{P}_{1} + \epsilon_{1}\epsilon_{3\varphi\varphi\varphi}\widetilde{P}_{2} + \epsilon_{1}\epsilon_{2}\widetilde{R}_{1}\widetilde{R}_{2} + \epsilon_{2}\epsilon_{3}\widetilde{R}_{2}\widetilde{P}_{1} + \epsilon_{2}\epsilon_{3\varphi\varphi\varphi}\widetilde{R}_{2}\widetilde{P}_{2}) \big/ \Sigma , \\ J_{\Sigma 1} &= \epsilon_{3}(\epsilon_{1}\epsilon_{3\varphi\varphi\varphi}\widetilde{P}_{2} + \epsilon_{1}\epsilon_{2}\widetilde{R}_{1}\widetilde{R}_{2} - \epsilon_{1}\epsilon_{2}\widetilde{P}_{1} + \epsilon_{2}\epsilon_{3\varphi\varphi\varphi}\widetilde{R}_{2}\widetilde{P}_{2} - \epsilon_{1}\epsilon_{3\varphi\varphi\varphi}\widetilde{P}_{1} - \\ &- \epsilon_{2}\epsilon_{3\varphi\varphi\varphi}\widetilde{R}_{2}\widetilde{P}_{1} \pm \epsilon_{1}\epsilon_{3\varphi\varphi\varphi}\widetilde{R}_{1}\widetilde{R}_{2} \pm \epsilon_{2}\epsilon_{3\varphi\varphi\varphi}\widetilde{R}_{2}\widetilde{R}_{1}\widetilde{P}_{2})/\Sigma = \\ &= \epsilon_{3}\{(\epsilon_{1}\epsilon_{2} + \epsilon_{1}\epsilon_{3\varphi\varphi\varphi} + \epsilon_{2}\epsilon_{3\varphi\varphi\varphi}\widetilde{R}_{2})(\widetilde{R}_{1}\widetilde{R}_{2} - \widetilde{P}_{1}) - \\ &- (\epsilon_{1}\epsilon_{3\varphi\varphi\varphi} + \epsilon_{2}\epsilon_{3\varphi\varphi\varphi}\widetilde{R}_{2})(\widetilde{R}_{1}\widetilde{R}_{2} - \widetilde{P}_{2})\}/\Sigma, \\ J_{\Sigma 2} &= \epsilon_{3\varphi\varphi\varphi}(\epsilon_{1}\epsilon_{3}\widetilde{P}_{1} + \epsilon_{1}\epsilon_{2}\widetilde{R}_{1}\widetilde{R}_{2} \pm \epsilon_{1}\epsilon_{3}\widetilde{R}_{1}\widetilde{R}_{2} - \epsilon_{1}\epsilon_{2}\widetilde{P}_{2} + \epsilon_{2}\epsilon_{3}\widetilde{R}_{2}\widetilde{P}_{1} - \\ &\epsilon_{1}\epsilon_{3}\widetilde{P}_{2} - \epsilon_{2}\epsilon_{3}\widetilde{R}_{2}\widetilde{P}_{2} \pm \epsilon_{2}\epsilon_{3}\widetilde{R}_{2}\widetilde{R}_{1}\widetilde{R}_{2})/\Sigma = \\ &= \epsilon_{3\varphi\varphi\varphi}\left\{ - (\epsilon_{1}\epsilon_{3} + \epsilon_{2}\epsilon_{3}\widetilde{R}_{2})(\widetilde{R}_{1}\widetilde{R}_{2} - \widetilde{P}_{1}) + (\epsilon_{1}\epsilon_{2} + \epsilon_{1}\epsilon_{3} + \epsilon_{2}\epsilon_{3}\widetilde{R}_{2})(\widetilde{R}_{1}\widetilde{R}_{2} - \widetilde{P}_{2}) \right\} \right/ \Sigma \end{split}$$

Отсюда

$$\begin{split} \mathsf{L}_{11} &= \varepsilon_3 (\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_1 \varepsilon_{\mathfrak{s} \phi \phi} + \varepsilon_2 \varepsilon_4 \widetilde{\mathsf{R}}_2) \big/ \Sigma , \\ \mathsf{L}_{12} &= \mathsf{L}_{21} = -\varepsilon_3 \varepsilon_{\mathfrak{s} \phi \phi} (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \widetilde{\mathsf{R}}_2) \big/ \Sigma , \\ \mathsf{L}_{22} &= \varepsilon_{\mathfrak{s} \phi \phi} (\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_1 \varepsilon_3 + \varepsilon_2 \varepsilon_3 \widetilde{\mathsf{R}}_2) \big/ \Sigma . \end{split}$$

Пример 5

Параллельные стехиометрические брутто-процессы

осуществляются по схеме

$$R_{1} \stackrel{1}{\Leftarrow} Y_{1},$$

$$Y_{1} + R_{2} \stackrel{2}{\Leftarrow} Y_{2},$$

$$Y_{2} \stackrel{3}{\Leftarrow} P_{1},$$
(2.29)

134

$$\begin{array}{c} \mathsf{Y}_2 \stackrel{4}{\Leftarrow} \mathsf{Y}_3, \\ \mathsf{Y}_3 \stackrel{5}{\Leftarrow} \mathsf{P}_2, \end{array}$$

с тремя интермедиатами – Y_1 , Y_2 и Y_3 .

Динамические движущие силы брутто-реакций

$$X_1' = \widetilde{R}_1 \cdot \widetilde{R}_2 - \widetilde{P}_1$$

И

$$\mathsf{X}_2' = \widetilde{\mathsf{R}}_1 \cdot \widetilde{\mathsf{R}}_2 - \widetilde{\mathsf{P}}_2.$$

Поэтому скорости брутто-реакций по параллельным каналам

$$\begin{split} J_{\Sigma 1} &= v_{\Sigma 1} = \frac{d[P_1]}{dt} = \varepsilon_3 (\widetilde{Y}_2 - \widetilde{P}_1) = L_{11} (\widetilde{R}_1 \cdot \widetilde{R}_2 - \widetilde{P}_1) + L_{12} (\widetilde{R}_1 \cdot \widetilde{R}_2 - \widetilde{P}_2) \,, \\ J_{\Sigma 2} &= v_{\Sigma 2} = \frac{d[P_2]}{dt} = \varepsilon_3 (\widetilde{Y}_3 - \widetilde{P}_2) = L_{21} (\widetilde{R}_1 \cdot \widetilde{R}_2 - \widetilde{P}_1) + L_{22} (\widetilde{R}_1 \cdot \widetilde{R}_2 - \widetilde{P}_2) \,. \end{split}$$

В стационарных по интермедиатам условиях

$$\begin{split} \frac{d[Y_1]}{dt} &= \epsilon_1 (\widetilde{R}_1 - \widetilde{Y}_1) - \epsilon_2 (\widetilde{Y}_1 \cdot \widetilde{R}_2 - \widetilde{Y}_2) = 0 ,\\ \frac{d[Y_2]}{dt} &= \epsilon_2 (\widetilde{Y}_1 \cdot \widetilde{R}_2 - \widetilde{Y}_2) - \epsilon_2 (\widetilde{Y}_2 - \widetilde{P}_1) - \epsilon_4 (\widetilde{Y}_2 - \widetilde{Y}_3) = 0 ,\\ \frac{d[Y_3]}{dt} &= \epsilon_4 (\widetilde{Y}_2 - \widetilde{Y}_3) - \epsilon_5 (\widetilde{Y}_3 - \widetilde{P}_2) = 0 . \end{split}$$

Заметим, однако, что процессы

$$\mathsf{R}_1 \rightleftharpoons \mathsf{Y}_1, \quad \mathsf{Y}_1 + \mathsf{R}_2 \rightleftharpoons \mathsf{Y}_2$$

И

$$Y_2 \rightleftharpoons Y_3 \rightleftharpoons P_2$$

в стационарном по Y₃ режиме можно заменить эффективными процессами

$$R_1 + R_2 \rightleftharpoons Y_2$$

С

$$\varepsilon_{\mathfrak{s}\mathfrak{g}\mathfrak{h}\mathfrak{h}} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \widetilde{\mathsf{R}}_2}$$

И

 $Y_2 \rightleftharpoons P_2$

С

$$\varepsilon_{\mathfrak{h}\mathfrak{h}\mathfrak{h}\mathfrak{h}_2} = \frac{\varepsilon_4\varepsilon_5}{\varepsilon_4 + \varepsilon_5}.$$

Поэтому схему превращений (2.29) можно упростить:

$$\begin{array}{ccc} \mathsf{R}_1 + \mathsf{R}_2 & \stackrel{\delta_3 \oplus \phi_1}{\longleftarrow} & \mathsf{Y}_2, \\ \mathsf{Y}_2 & \stackrel{\delta_3}{\longleftarrow} & \mathsf{P}_1, \\ \mathsf{Y}_2 & \stackrel{\delta_3 \oplus \phi_2}{\longleftarrow} & \mathsf{P}_2. \end{array}$$

Видно, что полученная схема аналогична схеме (2.14).

Поэтому, следуя решению (2.17) и обозначив $\Sigma \equiv \varepsilon_{add1} + \varepsilon_{a} + \varepsilon_{add2}$, сразу находим:

$$\begin{split} L_{11} &= \epsilon_3 (\epsilon_{a \phi \phi 1} + \epsilon_{a \phi \phi 2}) \big/ \Sigma , \\ L_{22} &= \epsilon_{a \phi \phi 2} (\epsilon_{a \phi \phi 1} + \epsilon_3) \big/ \Sigma , \\ L_{12} &= L_{21} = -\epsilon_3 \epsilon_{a \phi \phi 2} \big/ \Sigma . \end{split}$$

Аналогичным образом, замещая в стационарных режимах совокупности некоторых превращений эффективными превращениями, можно находить точные выражения для коэффициентов взаимности в модифицированных уравнениях Онзагера даже для очень сложных схем параллельных бруттопревращений.

Очевидно, аналогичные подходы для нахождения значений коэффициентов взаимности модифицированных уравнений Онзагера применимы и для схем с нелинейными превращениями интермедиатов.

§ 2.5. Термодинамические критерии достижения устойчивости стационарных состояний

При неизменных внешних условиях в неравновесной системе возможно установление стационарного состояния. Особенностью такого состояния является неизменность во времени **внутренних** параметров системы и как следствие отсутствие (равенство нулю) потоков внутренних термодинамических параметров, характеризующих состояние системы. Значение этих параметров определяется протеканием **внутренних** необратимых процессов, возбуждаемых **внутренними** термодинамическими силами.

Например, в стационарном состоянии открытой химически реакционноспособной системы постоянны во времени концентрации интермедиатов, устанавливающиеся за счет внутренних процессов. Таким образом, в стационарном состоянии скорость изменения концентрации промежуточных продуктовинтермедиатов (потоки этих параметров) равна нулю. Стационарное состояние системы достигается при определенных соотношениях между скоростями элементарных реакций, ответственных за образование и исчезновение интермедиатов.

Суммарная энтропия открытой системы в стационарном состоянии также постоянна, т. е. dS / dt = d_eS / dt + d_iS / dt = 0. Однако при этом члены d_eS / dt и d_iS / dt, соответствующие процессам обмена системы с окружающей средой и внутренним необратимым процессам внутри системы, могут быть отличны от нуля.

Существует взаимосвязь между скоростью производства энтропии за счет самопроизвольных необратимых процессов внутри открытой системы и установлением в ней стационарного неравновесного состояния. При этом характер изменения во времени величины d_iS / dt во многих случаях позволяет установить наличие эволюции открытой системы к стационарному состоянию.

Данная проблема сходна с проблемой классической термодинамики о предсказании направления самопроизвольных необратимых процессов в изолированной системе: согласно второму началу термодинамики, в последнем случае эти изменения происходят только в направлении увеличения энтропии. При этом в конечном равновесном состоянии энтропия достигает своего максимального значения.

Теория термодинамики неравновесных процессов позволяет также ответить и на вопрос об устойчивости неравновесных стационарных состояний к внешним возмущениям и самопроизвольным флуктуациям в системе, а также дает возможность исследовать эту устойчивость путем анализа изменения величины скорости производства энтропии при выводе системы из стационарного состояния.

2.5.1. Критерий эволюции (теорема) Пригожина для систем, близких к термодинамическому равновесию

Рассмотрим открытую систему, в которой одновременно протекают m необратимых процессов. Согласно выражению (2.5), скорость диссипации энергии и связанная с этим скорость производства энтропии в этой системе

$$\label{eq:product} \boldsymbol{\textit{P}} = T \frac{d_i S}{dt} = \sum_{i=1}^m J_i X_i > 0 \; .$$

Если система находится вблизи состояния термодинамического равновесия, где справедливы линейные соотношения между значениями потоков и сопряженных им термодинамических сил, а также линейные соотношения взаимности Онза-

гера, то $\; J_i = \sum_{k=1}^m L_{ik} X_k^{}$. Поэтому значение скорости диссипации

энергии в данном случае имеет вид функционала Рэлея-Онзагера:

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{P}(X_1, X_2, ..., X_m) = Td_i S/dt = \sum_i \sum_k L_{ik} X_i X_k . \qquad (2.12)$$

Суммирование здесь ведется по всем как «внутренним» (т. е. зависящим только от внутренних необратимых процессов), так и «внешним» (т. е. зависящим не только от внутренних процессов) переменным.

По предположению, к установлению стационарного состояния с $\overline{J}_i = 0$ для потока внутренних параметров a_i приводят **изменения внутренних** термодинамических сил X_i . Исследуем характер зависимости величины **P** от силы X_i , взяв частную производную $\partial \mathbf{P} / \partial X_i$ при постоянных X_i ($j \neq i$).

В связи с особенностью конструкции функционала Релея– Онзагера (2.12)

$$\left(\partial \boldsymbol{P}/\partial X_{i}\right)_{X_{j,j\neq i}} = 2\left(\sum_{k} L_{ik}X_{k}\right) = 2J_{i}.$$

Следовательно, и области линейной термодинамики условие достижения стационарного состояния по некоторой внутренней переменной і (например, концентрации веществантермедиата), т. е. равенство нулю соответствующего этой переменной потока

$$\overline{J}_i = 0$$

и условие

$$(\partial \boldsymbol{P} / \partial X_i)_{X_i, i \neq i} = 0 \tag{2.13}$$

эквивалентны. При этом поскольку величина **Р** является положительно определенным квадратичным выражением во всей допустимой области изменения независимого переменного X_i, то равенство нулю производной ($\partial P / \partial X_i$) = 0 является **условием минимума** функции **Р**(X₁, X₂, ... X_m) по переменной X_i.

Аналогично получаем условия стационарности и для потоков других внутренних переменных. Например:

$$\overline{J}_{k} = 0; \ (\partial \boldsymbol{P} / \partial X_{k})_{X_{1,i\neq k}} = 0.$$
 (2.14)

Таким образом, вывод об эквивалентности условий минимума функционала **Р** и достижения скорости справедлив для произвольной системы, в которой протекает любое количество процессов, связанных между собой линейными соотношениям взаимности Онзагера. Поэтому соотношения наподобие (2.13) и (2.14) выражают следующее важное свойство необратимых процессов в любых открытых системах, находящихся вблизи термодинамически равновесного состояния: При неизменных внешних условиях в стационарном состоянии открытой системы, близкой к термодинамическому равновесию, скорость производства энтропии является постоянной, положительной и минимальной.

Этот вывод является основным содержанием **теоремы** И. Пригожина (1947 г., Нобелевская премия 1977 г.). Существенно также, что по мере самопроизвольной эволюции системы к стационарному состоянию возможно лишь монотонное уменьшение величины *P*, т. е.

$$dP/dt < 0.$$
 (2.15)

Поэтому принцип минимума скорости производства энтропии является количественным критерием для определения направления самопроизвольных изменений в открытой системе, т. е. критерием ее эволюции. В изотермической системе принцип минимума скорости производства энтропии полностью эквивалентен принципу минимума скорости диссипации энергии, сформулированному Онзагером в 30-е гг. ХХ в. (Нобелевская премия 1968 г.) при рассмотрении частных задач электродинамики.

Если система находится вблизи равновесия, то характер изменения скорости прироста энтропии (или скорости «диссипации энергии») позволяет обнаружить переход системы в стационарное состояние. В самом деле, по мере движения системы из некоторого исходного состояния к стационарному состоянию величина $P = Td_iS / dt$ монотонно уменьшается. Однако значение P остается при этом положительным и постепенно приближается к минимальному постоянному положительному значению, которое отвечает достижению конечного стационарного состояния. Таким образом, выражение (2.15) является критерием эволюции системы к стационарному состоянию вблизи термодинамического равновесия.

Справедливость критерия эволюции Пригожина легко подтверждается прямым анализом эволюции систем с большим числом обратимых химических процессов вблизи их термодинамического равновесия. Известны положительные результаты экспериментальной проверки этого критерия и в биологии, например, путем исследования скорости удельной теплопродукции живого организма при развитии зародыша этого организма: скорость удельной (на единицу массы организма) теплопродукции резко уменьшается при приближении развивающегося организма к стадии зрелости и достигает в стационарном состоянии зрелости наименьшего значения.

2.5.2. Устойчивость стационарного состояния вблизи равновесия

Как показано выше, вблизи термодинамического равновесия условием устойчивости стационарного состояния является неравенство $\delta P > 0$ при любом возмущении внутренних переменных, значения которых определяются условием стационарности системы. Любое отклонение от устойчивого стационарного состояния вызывает увеличение скорости производства энтропии.

Данный критерий устойчивости стационарного состояния с обязательностью выполняется для открытых систем, в которых значения потоков J_k и обобщенных термодинамических сил X_k для происходящих термодинамических процессов связаны соотношением взаимности Онзагера. Покажем это.

Пусть в результате возмущения движущей силы X_k произошло ее изменение на δX_k (за счет флуктуации, например концентрации некоторого интермедиата). При этом стационарный поток \overline{J}_k изменится на δJ_k и новое значение потока станет равным

$$J_k^* = \overline{J}_k + \delta J_k = \overline{J}_k + L_{kk} \delta X_k \ .$$

Так, в стационарном состоянии $\overline{J}_{k} = 0$, то

$$\mathsf{J}_{\mathsf{k}}^{*} = \mathsf{L}_{\mathsf{k}\mathsf{k}} \delta \mathsf{X}_{\mathsf{k}} \,,$$

т. е. величина потока J_k^* , возникшего при возмущении системы, пропорциональна значению движущей силы δX_k . Посколь-

ку для диагонального коэффициента Онзагера всегда справедливо неравенство L_{kk} > 0, то

$$\delta \boldsymbol{P} = J_k^* \delta X_k = L_{kk} (\delta X_k)^2 > 0$$
 ,

где δP – приращение скорости диссипации энергии, связанное с внутренними процессами, которые возникают в системе вследствие возмущения. Неравенство

$$\delta \boldsymbol{P} = J_k^* \delta X_k > 0$$

означает, что в устойчивой системе направление потока, вызванного возмущением, должно совпадать с направлением возмущения δX_k . Иными словами, направление возникшего в устойчивой возмущенной системе потока J_k^* будет стремиться уменьшить возмущение δX_k и тем самым вернуть систему в первоначальное состояние.

Графическая интерпретация полученных выше выводов представлена на рис. 2.5. Из неравенства (2.15) одновременно следует вывод и об устойчивости стационарных состояний, возникающих вблизи устойчивого термодинамического равновесия.



Рис. 2.5. Скорость производства энтропии вблизи стационарной точки для системы, близкой к термодинамическому равновесию: a – зависимость величины P = Td_iS / dt от термодинамических движущих сил около стационарной точки X_{стац}; б – зависимость от времени величины P (1, 3) и dP / dt (2, 4) при приближении к стационарному состоянию вблизи равновесия; вертикальная пунктирная линия соответствует моменту практического достижения системой стационарного состояния, а волнистая линия – выводу системы из стационарного состояния за счет внешнего возмущения или флуктуации

Если в результате случайной флуктуации величины термодинамической силы X_i около ее стационарного значения система незначительно отклонится от стационарного состояния, изображенного на рис. 2.5, то вследствие справедливости неравенства (2.15) в ней должны произойти такие внутренние изменения, которые повлияют на значение X_i и вновь возвратят систему к исходному стационарному состоянию (см. рис. 2.5). Таким образом, если система находится в стационарном состоянии, то она не может самопроизвольно выйти из него за счет внутренних необратимых изменений. Это и означает, что данное стационарное состояние является устойчивым, а самопроизвольное возвращение в него при незначительных возмущениях аналогично проявлению известного принципа Ле-Шателье, являющемуся следствием устойчивости термодинамически равновесных состояний.

Из монотонного характера (2.15) изменения величины P во времени в ходе эволюции системы следует важный вывод о том, что вблизи термодинамического равновесия в системе невозможны периодические автоколебательные процессы. В самом деле, при эволюции системы по замкнутым траекториям меняющиеся термодинамические параметры системы (концентрации, температура и т. п.), а значит, и величины J_i и X_j стали бы периодически принимать одни и те же значения, что несовместимо с однонаправленным монотонным во времени изменением P и ее постоянством в стационарной точке.

В соответствии с терминологией теории дифференциальных уравнений и теории устойчивости по А. М. Ляпунову, устойчивому стационарному состоянию соответствует особая точка типа «устойчивый узел» (см. подразд. 3.5.4).

§ 2.6. Термодинамика метаболических циклов и направление эволюции живых систем

Метаболический цикл живых организмов представляет собой открытую последовательность реакций, в ходе которых пищевой субстрат (исходный реагент для сопрягающего процесса) трансформируется (ассимилируется) таким образом, что 143 по завершении метаболического цикла происходит полная регенерация исходного состояния «внутренних» компонентов (интермедиатов) системы. Химические превращения в метаболическом цикле на любом из промежуточных звеньев могут сопровождаться выделением в окружающую среду продуктов метаболизма и поступлением извне пищевого субстрата, а также диссипацией энергии, выделяемой при ассимиляции молекул этого субстрата. Использование живой клеткой промежуточных (а при ее росте и конечных) продуктов метаболических превращений, а также освобождаемой в цикле энергии, определяет ключевую роль циклических превращений в клеточном метаболизме.

Обсуждаемый цикл можно рассматривать как полностью детерминированную «химическую машину», совершающую работу по превращению одних видов веществ и энергии в другие. Функционирование простейшего цикла ассимиляции поступающих из внешней среды реагентов (пищевых субстратов) и энергии аналогично циклу каталитических превращений в стационарном по интермедиату режиме (см. с. 26):



Здесь С₁, С₂, ..., С_n – промежуточные компоненты (интермедиаты) цикла.

Увеличение энтропии, сопровождающее необратимые внутренние процессы в этой химической машине, определяется изменением суммарного потенциала Гиббса компонентов системы и компонентов, поступающих в систему из внешней среды:

 $Td_iS = -d(G + G^*).$

Здесь G – термодинамический потенциал компонентов системы, а G* – термодинамический потенциал компонентов, поступающих из внешней среды, т. е. пищевых субстратов, за счет которых «работает» химический цикл.
После одного оборота цикла через время τ система полностью вернется в первоначальное состояние. Следовательно, через время τ изменение значения ее внутреннего термодинамического потенциала будет равно нулю: $\Delta G_{\tau} = 0$. При этом в связи с расходованием пищевого субстрата из внешней среды $\Delta G_{\tau}^* < 0$, так как оборот цикла совершается именно за счет взаимодействия с внешней средой.

Усредненная скорость диссипации энергии в метаболическом цикле равна

$$\boldsymbol{P} = T \frac{d_i S}{dt} = -\frac{\Delta G^*}{\tau}$$
(2.16)

Полученное выражение позволяет сопоставлять между собой различные циклы в отношении их энергетической эффективности. В самом деле, пусть имеются две системы, функционирующие за счет потребления одного и того же пищевого субстрата. Для таких систем $\Delta G_1^* = \Delta G_2^*$, и если $\tau_1 < \tau_2$, то из соотношения (2.16) следует, что $P_1 > P_2$. Таким образом, скорость диссипации энергии в первом цикле больше, чем во втором, следовательно, вторая система находится на более высоком уровне биологической эволюции в силу ее близости к «идеалу эволюции».

Для справедливости данного заключения необходимо также допущение о том, что система находится вблизи равновесия и соответствует области линейной термодинамики. Это является достаточно серьезным ограничением для анализа реальных метаболических процессов. Тем не менее известны попытки объяснить направление эволюционного процесса в живых системах даже на основании развитых выше упрощенных термодинамических представлений^{*}. При этом постулируется, что **эволюция живых систем идет в направлении**

^{*} В § 3.3 показано, что на самом деле для достаточно простых (линейных по интермедиатам) совокупностей химических превращений сделанный вывод можно распространить и на химически реакционноспособные системы вдали от термодинамического равновесия.

уменьшения скорости диссипации энергии (удельной теплодукции), так что более совершенные системы характеризуются меньшей величиной *P*.

Действительно, в процессе эволюции живых систем происходило одновременно усложнение совокупности биохимических превращений веществ-участников метаболических циклов и увеличение числа стадий таких превращений. Характерные времена, доставшихся от эволюционных предшественников стадий оставались при этом неизменными. Однако, поскольку усложнение системы вызывало увеличение общего числа таких отдельных стадий, увеличивалось общее время, необходимое для завершения полного цикла биохимических превращений. В связи с этим и делается вывод о том, что при одних и тех же величинах полезной работы цикла более сложные системы должны характеризоваться меньшей скоростью диссипации энергии **Р** и поэтому рассматриваться как более совершенные.

Данный вывод не вскрывает явно движущие силы, которые должны вызвать эволюцию биологических систем в указанном направлении, так как реальной движущей силой физикохимических превращений должны являться некоторые процессы с положительным значением сродства A_r. Тем не менее утверждение о том, что все основные эволюционные скачки, связанные с возникновением новых классов живых организмов, действительно всегда были сопряжены с изменением природы молекул-переносчиков энергии внутри организмов и, таким образом, структуры метаболических циклов, находит экспериментальное подтверждение.

§ 2.7. Термодинамика каталитических циклов

Главная особенность каталитического процесса – то, что катализатор (его активный центр) регенерирует свой состав после завершения каждого цикла промежуточных химических взаимодействий с молекулами исходных реагентов (субстратов), приводящих к образованию конечных продуктов (см., например, схему простейшего каталитического цикла на с. 26). При этом эволюцию катализатора можно понимать как изме-146 нение его состава и / или структуры в ходе каталитической реакции под воздействием реакционной среды.

Известны попытки предсказать эволюцию каталитических систем с изложенных выше позиций, предполагая, что в ходе работы катализатора происходит его перестройка (реконструкция), приводящая к увеличению числа промежуточных продуктов и стадий, необходимых для осуществления целевого каталитического процесса.

В случае справедливости выводов, полученных в подразд. 2.5.1, можно ожидать, что в условиях, близких к термодинамическому равновесию для катализируемой системы и реакции, многие виды самопроизвольной эволюции состава и структуры катализатора под воздействием реакционной среды должны приводить в конечном итоге к увеличению длительности τ каталитического цикла, т.е. к потере его каталитической активности по сравнению с активностью «свежей» (еще не полностью прорелаксировавшей под действием внутренних термодинамических сил) формы катализатора. В принципе, в определенной мере данный вывод действительно подтверждается некоторыми экспериментальными наблюдениями, хотя в начальный момент функционирования катализатора нередко наблюдают и его так называемую «разработку», т. е. увеличение активности. Возможность такой «разработки» не противоречит основным постулатам неравновесной термодинамики, но требует привлечения к рассмотрению существенно «нелинейных» процессов.

§ 2.8. Самостоятельные упражнения

1. Рассмотреть причину появления эффектов Зеебека, Пельтье и Томсона в неоднородных проводниках с помощью методов феноменологической линейной термодинамики. Каков физический смысл параметров, определяющих величину соответствующих эффектов?

2. Рассмотреть с помощью методов линейной термодинамики транспорт ионов через мембрану с приложенным к ней электрическим потенциалом. 3. Найти значение коэффициентов взаимности для модифицированных уравнений Онзагера для стационарной скорости параллельных реакций, описываемых схемами:



Символами Y_i обозначены интермедиаты, по концентрации которых устанавливается стационарное состояние.

4. Найти уравнения для описания активного транспорта вещества через мембрану (подразд. 2.3.2) в случае сопряжения переноса вещества через мембрану с химическими процессами, протекающими вдали от равновесия (|A_{rij}| > RT).

Глава 3

ТЕРМОДИНАМИКА СИСТЕМ ВДАЛИ РАВНОВЕСИЯ (нелинейная неравновесная термодинамика)

Вдали от состояния термодинамического равновесия связь между термодинамическими потоками и силами перестает быть линейной и не выполняются соотношения взаимности Онзагера. Это не позволяет в полной мере использовать для анализа процессов формализм, развитый в гл. 2. Поэтому рассмотрение термодинамических характеристик и проведение анализа свойств удаленных от равновесия состояний является предметом нелинейной неравновесной термодинамики.

Развитие теории термодинамики сильнонеравновесных систем было начато в основном работами И. Пригожина и П. Гленсдорфа (1954 г.). Особый интерес к этой области возник после того, как было обнаружено, что при наличии сильной нелинейности во взаимосвязи термодинамических параметров в таких системах в ряде случаев возможна спонтанное возникновение упорядоченных структур, т. е. самоорганизация сильнонеравновесных открытых систем.

Отдельные примеры самоорганизации в сильнонеравновесных системах были известны и до работ И. Пригожина. Это образование ячеистой структуры в неоднородно нагретом горизонтальном слое жидкости, возникновение турбулентности, вихрей и т. д. С конца 50-х гг. ХХ в. «нелинейные самоорганизующиеся» процессы стали известны и в химии. Наиболее яркими примерами такой самоорганизации стали «осциллирующие» каталитические реакции.

Во всех явлениях образования упорядоченных структур при протекании необратимых процессов в сильнонеравновесных открытых системах общим является совместное (кооперативное) движение или химическое превращение больших групп молекул. Иногда для подчеркивания особенностей таких процессов используют общий термин «синергетика» (от греч. *synergeia* – совместное, или кооперативное, действие). Физическая природа синергетики состоит в том, что в нелинейной области, вдали от равновесного состояния, система теряет устойчивость и малые флуктуации приводят к новому режиму – согласованному движению или превращению сразу многих частиц.

Возможность самоорганизации в сильнонеравновесных системах имеет важнейшее значение для катализа и биологии. Это связано с тем, что любые функционирующие катализаторы, а также живые организмы представляют собой сильно неравновесные химически реакционноспособные системы, в которых могут существовать большие градиенты концентраций химических веществ, а иногда и температуры, давления, электрического потенциала и т. п.

Вывод о возможности самоорганизации материи в условиях сильной неравновесности имело большое мировоззренческое значение, поскольку выявило путь, по которому законы природы приводят к появлению определенного порядка в равновесных системах и затем к усложнению и развитию образовавшихся упорядоченных структур. М. Эйген в 60–70-е гг. XX в. показал, что в сложных сильнонеравновесных системах с особыми каталитическими свойствами их элементов возможно возникновение процесса записи информации в виде некоторого молекулярного кода. Такой процесс делает возможным самовоспроизведение этих каталитических структур. Таким образом, нелинейная неравновесная термодинамика стала неотъемлемым элементом физико-химического обоснования всех гипотез о путях возникновения и эволюции жизни.

Существенно, что нелинейная термодинамика неравновесных процессов коренным образом изменила статус второго начала термодинамики. Действительно, оказалось, что в открытых системах вдали от равновесия это начало определяет не только необходимость разрушения имеющихся структур, но и возможность создания новых. Отражая необратимость всех реальных процессов, второе начало выражает закон развития материи. Такое понимание второго начала термодинамики снимает кажущееся противоречие между декларируемой этим началом необходимостью возрастания энтропии и, следовательно, беспорядка в изолированной системе и, например, теорией биологической эволюции, предполагающей возможность возникновения все более сложных и самовоспроизводящихся структур в живой природе. В настоящее время общепринято, что причины возможности эволюции живых систем заключены не только в том, что живая система является открытой, поскольку вместе с окружающей средой она образует закрытую систему, энтропия которой также возрастает при усложнении живой системы, но и в свойстве материи самоорганизовываться в условиях больших потоков энергии и вещества.

§ 3.1. Термодинамический и кинетический подходы к описанию эволюции систем

Для химических превращений строгое выполнение линейных соотношений взаимности Онзагера обеспечивается при $|A_{rij}| < RT$ (см. § 2.1). Поскольку при комнатной температуре RT \approx 2,5 кДж / моль, это соответствует малым значениям сродства всем элементарным стадиям этих превращений. Однако для обеспечения возможности полного («количественного») протекания типичных лабораторных или промышленных химических реакций (например, прямого либо каталитического количественного синтеза разнообразных соединений) используют условия, когда исходные значения сродства для проводимого брутто-процесса велики и составляют обычно 40–100 кДж / моль. Для многих биохимических превращений в живых организмах тоже $|A_{rij}| \sim (4-8)$ кДж / моль > RT.

Таким образом, большинство практически важных химических превращений происходит вдали от термодинамического равновесия, т. е. вдали от области применимости соотношений линейной неравновесной термодинамики. Это значительно усложняет проведение анализа таких процессов термодинамическими методами и нередко требует применения прямых кинетических методов описания системы, использующих дифференциальные уравнения.

Для эволюции динамических систем, описываемых жесткими кинетическими схемами с детерминированным поведением во времени, понятие скорости производства энтропии, в отличие от систем вблизи равновесия, не имеет решающего значения. Действительно, траектории эволюции таких систем жестко детерминированы и конечные состояния в ходе такой эволюции обычно нельзя предсказать путем сравнения статистической упорядоченности начального и конечного состояния системы. Возможность и пути достижения того или иного конечного состояния определяются здесь начальными условиями и конкретным набором дифференциальных уравнений, описывающих кинетику превращений, если, конечно, они правильно отражают существующие в системе кинетические закономерности. Траектории эволюции таких неравновесных систем и характер особых стационарных точек могут быть определены обычно только путем анализа исходной системы уравнений.

Очевидным достоинством прямых кинетических подходов к описанию термодинамически неравновесных процессов являются детально отработанные алгоритмы получения и решения кинетических уравнений, а также удобные процедуры анализа этих уравнений. Существенно, однако, что чисто кинетический подход эквивалентен описанию динамических свойств «химической машины» с жестко заданными правилами движения. При этом необходимым условием адекватности результатов, получаемых прямыми кинетическими методами, являются справедливость априорных представлений о схеме исследуемых химических превращений и достаточно точное знание констант скорости отдельных элементарных стадий таких превращений.

Кинетической особенностью систем, функционирующих вдали от термодинамического равновесия является кинетическая необратимость как брутто-процесса, так и отдельных его стадий.

Действительно, очевидным следствием условия A_{rij} > RT для элементарной химической реакции іј является неравенство

$$\widetilde{\mathbf{n}}_i >> \widetilde{\mathbf{n}}_j$$
.

Поэтому полная скорость такой реакции

$$\boldsymbol{v}_{ij} = \boldsymbol{\epsilon}_{ij} (\boldsymbol{\widetilde{n}}_i - \boldsymbol{\widetilde{n}}_j) \approx \boldsymbol{\epsilon}_{ij} \boldsymbol{\widetilde{n}}_i$$

определяется скоростью только «прямого» канала $i \rightarrow j$ при отсутствии заметного влияния обратного процесса $j \rightarrow i$. Это по определению является проявлением кинетической необратимости процесса.

Несложно установить максимально возможное число кинетически необратимых стадий для стационарного протекания брутто-процесса, состоящего из последовательности нескольких элементарных химических превращений. Действительно, стационарные значения химических потенциалов последовательных интермедиатов должны постепенно снижаться от значения химического потенциала μ_R исходной группы реагентов R к химическому потенциалу μ_P конечного продукта (конечной группы реагентов) Р. Поэтому максимальное число m кинетически необратимых химических реакций, которое можно разместить на этом пространстве, равно

$$\mathbf{m} = (\mu_{\mathsf{R}} - \mu_{\mathsf{P}})/\mathsf{RT} = \mathsf{A}_{\Sigma\mathsf{RP}}/\mathsf{RT}$$
.

Распространение идей термодинамики на сильнонеравновесные динамические системы, кроме решения задач о нахождении возможных стационарных состояний, связано с решением основной проблемы: можно ли, зная хотя бы некоторые особенности кинетического поведения системы реакций, но исходя из термодинамических соображений, предсказать такие свойства стационарного состояния, как устойчивость или, наоборот, возможность самопроизвольного перехода в другой стационарный режим при небольших возмущениях либо же найти условия установления устойчивого колебательного режима? Особенно важным здесь является то обстоятельство, что термодинамический подход позволяет дать ответы на эти и некоторые иные вопросы даже в условиях ограниченных или далеко неполных знаний относительно реальной кинетической схемы анализируемого динамического процесса.

§ 3.2. Общие критерии устойчивости стационарных состояний

Нахождение термодинамических критериев устойчивости стационарных состояний вдали от термодинамического равновесия основано на анализе термодинамических сил, возникающих в системе при отклонении от этого состояния: если система находится в устойчивом стационарном состоянии, то при отклонении из этого состояния в ней должны возникнуть силы, стремящиеся вернуть систему в первоначальное положение.

Рассмотрим алгоритм таких рассуждений на примере простейших химических реакций.

Допустим, что в стационарном состоянии значения скорости v химического процесса и химического сродства A_r были функциями некоторых внутренних переменных и задавались значениями $v = \overline{v}$; $A_r = \overline{A}_r$. При небольшом возмущении (флуктуации) некоторых «внутренних» параметров в системе (например, флуктуации концентрации одного из промежуточных реагентов-интермедиатов) значения v*, A_r* в возмущенном состоянии станут равными

$$\mathbf{v}^{\star} = \overline{\mathbf{v}} + \delta \mathbf{v}, \quad \mathbf{A}_{r}^{\star} = \overline{\mathbf{A}}_{r} + \delta \mathbf{A}_{r},$$

где δv и δA_r – величины отклонения от стационарной точки по переменным v и $A_r.$

Как было показано в § 2.5, в случае если начальное стационарное состояние было устойчивым и находилось вблизи термодинамического равновесия, происходящее при этом приращение скорости диссипации энергии δP , равное произведению величин δv (= δJ) и δA_r (= δX), должно быть положительным:

$$\delta \boldsymbol{P} = \delta J \cdot \delta X = \delta v \delta A_r > 0. \tag{3.1}$$

Положительный характер величины δP соответствует тому, что система в возмущенном состоянии начинает диссипировать энергию с бо́льшей скоростью и поэтому самопроиз-

вольно возвращаться из возмущенного состояния к исходному устойчивому стационарному состоянию.

Нарушение данного критерия означает, что исходное состояние не было устойчивым, и поэтому, покинув его, система не вернется назад. Иными словами, если величина избыточного производства энтропии отрицательна

$$\delta \mathbf{P} = \delta \mathbf{v} \delta \mathbf{A}_{r} < \mathbf{0},$$

то возникшая в стационарном состоянии флуктуация будет «уводить» от него систему все дальше, что и означает неустойчивый характер состояния.

В качестве примера рассмотрим обратимую бимолекулярную химическую реакцию

$$A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3 + A_4,$$

где A_i – независимые реагенты-интермедиаты более сложного брутто-процесса. Будем полагать, что система, в которой осуществляется реакция, находится в некотором стационарном состоянии по концентрации этих интермедиатов, определяемом, например, скоростью подачи в систему исходных реагентов.

Очевидно, что скорость и сродство для этой реакции можно найти как

$$\mathbf{v} = \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} = \varepsilon (\widetilde{\mathbf{n}}_1 \cdot \widetilde{\mathbf{n}}_2 - \widetilde{\mathbf{n}}_3 \cdot \widetilde{\mathbf{n}}_4),$$
$$\mathbf{A}_r = \mu_1 + \mu_2 - \mu_3 - \mu_4 = \mathrm{RT} [\mathrm{In}(\widetilde{\mathbf{n}}_1 \cdot \widetilde{\mathbf{n}}_2) - \mathrm{In}(\widetilde{\mathbf{n}}_3 \cdot \widetilde{\mathbf{n}}_4)].$$

Найдем избыточное производство энтропии при небольшой флуктуации концентрации вещества А₁ вблизи стационарного состояния, если концентрации остальных реагентов остаются при этом постоянными. Флуктуация концентрации А₁ имеет следствием флуктуацию параметра ñ₁ на величину $\delta \widetilde{h}_1$, в результате чего

$$\delta \mathbf{v} = \varepsilon \widetilde{\mathbf{n}}_2 \delta \widetilde{\mathbf{n}}_1, \quad \delta \mathbf{A}_r = \mathbf{RT} \frac{\delta \widetilde{\mathbf{n}}_1}{\widetilde{\mathbf{n}}_1}.$$

Поэтому для рассматриваемой реакции

$$\delta \boldsymbol{P} = \epsilon RT \widetilde{n}_2 \, \frac{(\delta \widetilde{n}_1)^2}{\widetilde{n}_1} > 0 \, , \label{eq:eq:expansion}$$

причем величина δ*Р* положительна при любых δ ñ₁. Это соответствует устойчивости стационарного состояния в рассматриваемой системе.

Напротив, в автокаталитических реакциях возможно нарушение условия устойчивости (3.1).

Рассмотрим простейшую бимолекулярную реакцию автокаталитического образования вещества-интермедиата A₁ в процессе, сходном с предыдущим и также реализующимся в некотором состоянии, стационарном по концентрации этого вещества:

$$A_1 + A_2 \rightleftharpoons 2 A_1$$
.

Очевидно,

$$\begin{split} v &= \frac{d\xi}{dt} = \epsilon (\widetilde{n}_1 \cdot \widetilde{n}_2 - \widetilde{n}_1^2), \\ A_r &= \mu_1 + \mu_2 - 2\mu_1 = \mathsf{RT}(\mathsf{In} \, \widetilde{n}_2 - \mathsf{In} \, \widetilde{n}_1). \end{split}$$

В этом случае при флуктуации концентрации вещества A₂ при условии постоянства концентрации вещества A₁

$$\delta \boldsymbol{P} = -\varepsilon \operatorname{\mathsf{RT}} \frac{\widetilde{\mathsf{n}}_1}{\widetilde{\mathsf{n}}_2} (\delta \widetilde{\mathsf{n}}_2)^2 > 0$$

и система устойчива по отношению к этой флуктуации.

Напротив, при флуктуации концентрации A₁ при условии постоянства концентрации A₂

$$\delta v = \varepsilon (\widetilde{n}_2 - 2\widetilde{n}_1)\delta \widetilde{n}_1,$$
$$\delta A_r = -RT \frac{\delta \widetilde{n}_1}{\widetilde{n}_1}$$

и, следовательно,

$$\delta \boldsymbol{\textit{P}} = -\epsilon RT(\widetilde{n}_2 - 2\widetilde{n}_1) \frac{(\delta \widetilde{n}_1)^2}{\widetilde{n}_1} \, . \label{eq:eq:electric}$$

156

При $\tilde{n}_2 > 2\tilde{n}_1$ значение δP становится отрицательным. Последнее означает нарушение условия устойчивости в данной автокаталитической химической системе при возникновении флуктуации концентрации A_1 относительно ее стационарного значения при условии, что $\tilde{n}_2 > 2\tilde{n}_1$. Нарушение устойчивости происходит за счет того, что при обсуждаемых условиях флуктуация в движущей силе реакции и приращение скорости реакции за счет этой флуктуации **имеют разные знаки**.

Обратим внимание, что условие $\tilde{n}_2 > 2\tilde{n}_1$ эквивалентно $\tilde{n}_2 >> \tilde{n}_1$, т. е. кинетической необратимости автокаталитической реакции.

В общем случае для произвольной элементарной химической реакции или «сводимого» к элементарной реакции стационарного брутто-процесса іј (см. § 1.4) за счет флуктуации концентрации промежуточного компонента α

$$\begin{split} \delta \widetilde{\mathbf{n}}_{i} &= \delta \Biggl(\prod_{\beta} \widetilde{\mathbf{n}}_{\beta}^{\nu_{i\beta}}\Biggr) = \nu_{\alpha i} \Biggl(\prod_{\beta} \widetilde{\mathbf{n}}_{\beta}^{\nu_{i\beta}}\Biggr) \delta \widetilde{\mathbf{n}}_{\alpha} \left/\widetilde{\mathbf{n}}_{\alpha} = \nu_{\alpha i} \frac{\widetilde{\mathbf{n}}_{i}}{\widetilde{\mathbf{n}}_{\alpha}} \delta \widetilde{\mathbf{n}}_{\alpha} \right. \\ & \delta \ln \widetilde{\mathbf{n}}_{i} = \delta \nu_{i\alpha} \ln \widetilde{\mathbf{n}}_{\alpha} = \nu_{i\alpha} \frac{\delta \widetilde{\mathbf{n}}_{\alpha}}{\widetilde{\mathbf{n}}_{\alpha}} , \\ & \delta A_{rij} = \mathsf{RT}(\delta \ln \widetilde{\mathbf{n}}_{i} = \delta \ln \widetilde{\mathbf{n}}_{j}) = \mathsf{RT}(\nu_{i\alpha} - \nu_{j\alpha}) \frac{\delta \widetilde{\mathbf{n}}_{\alpha}}{\widetilde{\mathbf{n}}_{\alpha}} . \end{split}$$

При этом сопряженное флуктуации изменение скорости реакции равно

$$\delta \mathbf{v}_{ij} = \varepsilon_{ij} (\delta \widetilde{\mathbf{n}}_i - \delta \widetilde{\mathbf{n}}_j) = \varepsilon_{ij} (\mathbf{v}_{i\alpha} \widetilde{\mathbf{n}}_i - \mathbf{v}_{j\alpha} \widetilde{\mathbf{n}}_j) \frac{\delta \widetilde{\mathbf{n}}_{\alpha}}{\widetilde{\mathbf{n}}_{\alpha}}.$$

Поэтому соответствующее изменение диссипации энергии в реакции описывается выражением

$$\delta \boldsymbol{P} = \varepsilon_{ij} RT(v_{i\alpha} - v_{j\alpha})(v_{i\alpha} \widetilde{n}_i - v_{j\alpha} \widetilde{n}_j) \left(\frac{\delta \widetilde{n}_{\alpha}}{\widetilde{n}_{\alpha}}\right)^2.$$

Отсюда видно, что в общем случае стационарное состояние элементарной химической реакции **всегда устойчиво**, если «флуктуирующий» промежуточный компонент входит только в одну из реакционных групп (т. е. либо $v_{i\alpha}$, либо $v_{i\alpha}$ равно нулю).

§ 3.3. Химически реакционноспособные системы вдали от термодинамического равновесия

Удаленность состояния реакционноспособной системы от термодинамического равновесия не позволяет непосредственно использовать следствия теоремы Пригожина, выведенные для «линейной» неравновесной термодинамики. Тем не менее даже для сильнонеравновесных систем приемы термодинамики неравновесных процессов позволяют делать важные заключения о свойствах системы, в том числе в ряде случаев об устойчивости стационарных состояний сложных брутто-процессов.

3.3.1. Функционалы стационарного состояния (функция Ляпунова) химически реакционноспособных систем вдали от равновесия

Функционал Рэлея–Онзагера (2.2), который минимизируется при достижении системой стационарного состояния, был введен для условий справедливости линейной неравновесной термодинамики. Поэтому этот функционал невозможно использовать для анализа направления эволюции и устойчивости химически реакционноспособной системы, находящейся вдали от равновесия. Тем не менее в ряде случаев и здесь можно сконструировать положительно определенные функционалы, достигающие своего минимума в стационарном состоянии. Возможность сконструировать такой функционал соответствует наличию устойчивости у стационарного состояния.

Из математики известно, что если в общем случае в однородной системе неполный дифференциал d_x**P** зависит не более чем от двух «внутренних» переменных (A₁, A₂), то всегда возможно введение некоторого интегрирующего множителя F(A₁,A₂), превращающего величину d_X**P** в полный дифференциал dD(A₁,A₂) некоторой функции D от двух переменных A₁, A₂:

$$dD = F(A_1, A_2)d_X \boldsymbol{P}.$$

В случае химических брутто-процессов, описываемых не более чем двумя внутренними переменными, соответствующему выражению для dD может быть придан вид

$$dD = vdA_r = d_X \boldsymbol{P} \le 0, \qquad (3.2)$$

где D = D(A_r), $v(A_r) = dD / dA_r$, A_r – текущее значение химического сродства суммарного брутто-процесса.

Выражение (3.2) означает, что $D(A_r)$ и есть потенциальная функция, значение которой во времени уменьшается: dD / dt \leq 0, а в стационарном состоянии $\overline{v}(A) = dD / dA_r = 0$.

Очевидно, в устойчивом стационарном состоянии значение D минимально, т. е. $d^2D / dA_r^2 > 0$.

Функцию D(A_r) обычно называют кинетическим потенциалом или потенциалом скоростей. Вблизи равновесия выражение (3.2) соответствует выражению d*P* / dt < 0, а D совпадает со скоростью диссипации энергии *P*.

Для более сложных химических реакций, когда состояние системы описывается более чем двумя «внутренними» переменными, функцию, аналогичную кинетическому потенциалу, сконструировать вдали от равновесия уже невозможно.

Тем не менее для многих систем даже в случае их отдаленности от равновесия химически реакционноспособных можно найти положительно определенный функционал, достигающий, как и функционал Релея–Онзагера, своего минимума в стационарном состоянии. Указанный функционал принято называть **функцией Ляпунова**. Особенно легко найти данный функционал для систем с произвольным набором химических превращений, которые линейны по интермедиатам. Для систем, являющихся произвольной совокупностью мономолекулярных превращений, обсуждаемый функционал вблизи термодинамического равновесия эквивалентен функционалу Релея–Онзагера и соответствует принципу минимальной скорости производства энтропии. Для нахождения вида обсуждаемого функционала рассмотрим произвольную химически реакционноспособную систему вблизи термодинамического равновесия.

Поскольку скорость диссипации энергии в произвольной химически реакционноспособной системе описывается выражением

$$\boldsymbol{P} = \frac{\mathsf{RT}}{2} \sum_{i} \sum_{j} \varepsilon_{ij} \cdot (\widetilde{n}_{i} - \widetilde{n}_{j}) \cdot \big[\mathsf{In}(\widetilde{n}_{i}) - \mathsf{In}(\widetilde{n}_{j}) \big],$$

в случае близости системы к термодинамическому равновесию химические потенциалы всех реакционных групп близки, т. е. $\widetilde{n}_i\approx\widetilde{n}_i\approx\widetilde{n}^*$. Следовательно,

$$ln(\widetilde{n}_i) - ln(\widetilde{n}_j) \approx \frac{\widetilde{n}_i - \widetilde{n}_j}{\widetilde{n}^*} \, .$$

Поэтому в условиях близости к равновесию

$$\boldsymbol{P} \approx \frac{RT}{2\widetilde{n}^*} \sum_i \sum_j \boldsymbol{\epsilon}_{ij} \cdot (\widetilde{n}_i - \widetilde{n}_j)^2 \; . \label{eq:prod}$$

Здесь индексы і, ј пробегают по всем реакционным группам системы.

Таким образом, для химически реакционноспособных систем, близких к термодинамическому равновесию, стационарному состоянию в соответствии с принципом минимальной скорости производства энтропии должен соответствовать минимум положительно определенного функционала

$$\Phi\left\{\widetilde{\mathbf{n}}_{\alpha}\right\} = \sum_{i} \sum_{j} \varepsilon_{ij} \left(\widetilde{\mathbf{n}}_{i} - \widetilde{\mathbf{n}}_{j}\right)^{2}.$$
(3.3)

Здесь под символом $\Phi\{\tilde{n}_{\alpha}\}$ понимается функция от независимых переменных – термодинамических напоров независимых компонентов α , присутствующих в системе. В открытой системе напоры компонентов, очевидно, могут либо задаваться внешними условиями вследствие фиксации концентраций исходных реагентов и нередко конечных продуктов реакции (и тогда \tilde{n}_{α} являются «внешними» переменными), либо определяться внутренними процессами в системе (таковы «внутренние» переменные \tilde{n}_{α} для компонентов-интермедиатов).

Легко проверить, что для химически реакционноспособных систем, состоящих из произвольной совокупности мономолекулярных (или сводимых к ним) реакций, значение функционала (3.3) минимально при достижении стационарного состояния по концентрации интермедиатов, **даже если система находится вдали от равновесия**. Иными словами, функционал $\Phi\{\tilde{n}_{\alpha}\}$ является для такой системы по определению **функцией Ляпунова**.

Действительно, в стационарном по интермедиату A_{α} состоянии

$$J_{\alpha} = \frac{d[A_{\alpha}]}{dt} = -\sum_{j=1}^{n} \varepsilon_{\alpha j} (\widetilde{n}_{\alpha} - \widetilde{n}_{j}) \equiv -\frac{1}{4} \frac{\partial \Phi}{\partial \widetilde{n}_{\alpha}} = 0 , \qquad (3.4)$$

где индекс і заменили на индекс α, что всегда допустимо для мономолекулярных процессов.

Существенно, что выражение (3.3) описывает диссипацию энергии (джоулевой теплоты) в электротехническом эквиваленте рассматриваемой системы (см., например, схему (1.22)). Действительно, диссипируемая системой тепловая мощность

$$W = \sum_{i} \sum_{j} W_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j} \frac{(U_{i} - U_{j})^{2}}{R_{ij}} = \frac{1}{2} \sum_{i} \sum_{j} I_{ij} (U_{i} - U_{j}).$$

При этом легко проверить, что для рассмотренной в подразд. 1.4.2 брутто-реакции

 $\mathsf{R} \rightleftharpoons \{\mathsf{X}_i \rightleftarrows \mathsf{X}_j\} \rightleftarrows \mathsf{P},$

в стационарном состоянии

$$\Phi\{\widetilde{\mathbf{n}}_{\!_{\alpha}}\}=\epsilon_{_{\!3\varphi\varphi}}(\widetilde{\mathbf{n}}_{\!_{\mathsf{R}}}-\widetilde{\mathbf{n}}_{\!_{\mathsf{P}}})^2\,,$$

что также полностью соответствует электротехнической аналогии, так как

$$\mathsf{W} = \frac{\left(\mathsf{U}_{\mathsf{R}} - \mathsf{U}_{\mathsf{P}}\right)^2}{\mathsf{R}_{\mathfrak{s} \phi \phi}} \,.$$

Существенно, что в ходе самопроизвольной эволюции системы к стационарному состоянию по концентрации интермедиатов A_{α} значение Φ монотонно уменьшается во времени. Так, для термодинамически идеальной системы, для которой

$$[\mathsf{A}_{\alpha}] \equiv \widetilde{\mathsf{n}}_{\alpha} \cdot \exp(-\mu_{\alpha}^{\mathsf{o}} / \mathsf{RT}),$$

всегда справедливо

$$\begin{split} \frac{d\Phi}{dt} &= \sum_{\alpha} \frac{\partial \Phi}{\partial \widetilde{n}_{\alpha}} \cdot \frac{d\widetilde{n}_{\alpha}}{dt} = \sum_{\alpha} \left(\sum_{i} \frac{\partial \Phi}{\partial \widetilde{n}_{i}} \cdot \frac{\partial \widetilde{n}_{i}}{\partial \widetilde{n}_{\alpha}} \right) \cdot e^{\frac{\mu_{\alpha}^{2}}{RT}} \frac{dc_{\alpha}}{dt} = \\ &= -\frac{1}{4} \sum_{\alpha} \left(\sum_{i} \frac{\partial \Phi}{\partial \widetilde{n}_{i}} \nu_{i\alpha} \frac{\widetilde{n}_{i}}{\widetilde{n}_{\alpha}} \right) e^{\frac{\mu_{\alpha}^{2}}{RT}} \left(\nu_{i\alpha} \frac{\partial \Phi}{\partial \widetilde{n}_{i}} \right) = -\frac{1}{4} \sum_{\alpha} \frac{e^{\frac{\mu_{\alpha}^{2}}{RT}}}{\widetilde{n}_{\alpha}} \sum_{i} \widetilde{n}_{i} \left(\nu_{i\alpha} \frac{\partial \Phi}{\partial \widetilde{n}_{i}} \right)^{2} < 0, \end{split}$$

поскольку

$$\frac{d[A_{\alpha}]}{dt} = -\sum_{i} \sum_{j} v_{i\alpha} \varepsilon_{ij} (\widetilde{n}_{i} - \widetilde{n}_{j}) = -\frac{1}{4} \sum_{i} v_{i\alpha} \frac{\partial \Phi}{\partial \widetilde{n}_{i}}$$

И

$$\frac{\partial \widetilde{\mathbf{n}}_{i}}{\partial \widetilde{\mathbf{n}}_{\alpha}} = \mathbf{v}_{i\alpha} \, \frac{\widetilde{\mathbf{n}}_{i}}{\widetilde{\mathbf{n}}_{\alpha}} \, .$$

Таким образом, в случае взаимной независимости реакционных групп промежуточных реагентов-интермедиатов и фиксированных внешних условиях спонтанная эволюция химически реакционноспособной системы связана с монотонным уменьшением значения функционала Ф, причем в стационарном состоянии значение Ф достигает экстремума (минимума) не только в случае близости к термодинамическому равновесию, но и в ситуации, сколь угодно удаленной от равновесия. В условиях устойчивого термодинамического равновесия значение Ф равно нулю для **любой** химически реакционноспособной системы вследствие равенства термодинамических напоров всех вовлеченных реактантов.

С практической точки зрения существенно, что для нахождения стационарного состояния численными математическими методами процедура минимизации функционалов типа (3.3) может оказаться более предпочтительной, чем процедура решения дифференциальных уравнений типа (3.4).

Линейная зависимость скорости химических реакций от термодинамических напоров целых реакционных групп, которые могут включать в себя несколько реагентов, в случаях кинетических схем, сводимых к совокупности мономолекулярных реакций по интермедиатам, позволяет использовать минимизацию функционала $\Phi\{\widetilde{n}_{\alpha}\}$ для нахождения стационарного состояния вдали от равновесия и для таких систем. Покажем это.

Предположим, что все термодинамические напоры \tilde{n}_i и \tilde{n}_j являются «независимыми» друг от друга в том смысле, что если термодинамические напоры \tilde{n}_{α} одного или нескольких интермедиатов (т. е. таких реагентов, концентрация которых не фиксируется внешними условиями, но определяется стационарностью состояния) входят в напор \tilde{n}_i , то они отсутствуют во всех остальных напорах \tilde{n}_j ($j \neq i$). Формально это соответствует справедливости соотношения

$$\frac{\partial \widetilde{n}_{j}}{\partial \widetilde{n}_{i}} = \delta_{ij}, \qquad (3.5)$$

где $\delta_{ij} = 0$ при і \neq ј и $\delta_{ij} = 1$ при і = j, причем индексом і обозначаются только реакционные группы, содержащие интермедиаты, а индексом ј – любые реакционные группы системы. В этой ситуации легко проверить, что

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \widetilde{\mathbf{n}}_{i}} = 4 \sum_{j} \varepsilon_{ij} \left(\widetilde{\mathbf{n}}_{i} - \widetilde{\mathbf{n}}_{j} \right), \qquad (3.6)$$

163

и поэтому для стационарного состояния системы

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \widetilde{\mathbf{n}}_{i}} = \mathbf{0}$$

Действительно, правая часть в выражении (3.6) с точностью до соответствующего стехиометрического коэффициента $v_{i\alpha}$ есть не что иное, как скорость изменения концентрации промежуточного компонента A_{α} :

$$\frac{d[A_{\alpha}]}{dt} = -\frac{v_{i\alpha}}{4} \frac{\partial \Phi}{\partial \widetilde{n}_{i}} = -v_{i\alpha} \cdot \sum_{i} \varepsilon_{ij} \left(\widetilde{n}_{i} - \widetilde{n}_{j} \right).$$
(3.7)

Ситуация, в которой \tilde{n}_i и \tilde{n}_j могут одновременно зависеть от напора \tilde{n}_{α} одного и того же компонента A_{α} , существенно сложнее, поскольку в этом случае выражение (3.5) уже не является справедливым и частные производные от Φ по напорам \tilde{n}_i реакционных групп уже не могут быть приравнены к нулю в стационарном состоянии. Тем не менее и в случае произвольной реакционной системы изменение концентраций промежуточных компонентов также записывается через функционал Φ , но теперь вместо соотношения (3.6) необходимо использовать выражение

$$\frac{d[A_{\alpha}]}{dt} = -\frac{1}{4} \sum_{i} v_{i\alpha} \frac{\partial \Phi}{\partial \widetilde{n}_{i}} = -\sum_{i,j} v_{i\alpha} \varepsilon_{ij} (\widetilde{n}_{j} - \widetilde{n}_{i}), \qquad (3.8)$$

где при дифференцировании функционал Φ рассматривается как функция от внутренних переменных \widetilde{n}_i .

Изучение свойств выражения (3.3) позволяет найти и другие классы кинетических схем, допускающих нахождение функционала Ляпунова. Это можно сделать, например, интегрируя по напорам каждого из интермедиатов кинетические уравнения типа (3.7) и объединяя затем полученные выражения в одно; для схем, линейных относительно интермедиатов, это возможно всегда. Рассмотрим, например, брутто-процесс

$$\mathsf{R}_1 + \mathsf{R}_2 \quad \rightleftharpoons \quad \mathsf{P}_1 + \mathsf{P}_2,$$

который осуществляется по схеме:

$$R_{1} \stackrel{\xi_{1}}{\checkmark} Y;$$

$$Y + R_{2} \stackrel{\xi_{2}}{\checkmark} Z;$$

$$Z \stackrel{\xi_{3}}{\checkmark} P_{1} + W;$$

$$W \stackrel{\xi_{4}}{\checkmark} P_{2}.$$

Выполняя описанные действия, функцию Ляпунова можно записать в виде

$$\Phi = \frac{\varepsilon_{1}}{\widetilde{P}_{1}} (\widetilde{R}_{1} - \widetilde{Y})^{2} + \frac{1}{\widetilde{R}_{2} \cdot \widetilde{P}_{1}} \left\{ \varepsilon_{2} (\widetilde{R}_{2} \cdot \widetilde{Y} - \widetilde{Z})^{2} + \varepsilon_{3} (\widetilde{Z} - \widetilde{P} \cdot \widetilde{W})^{2} \right\} + \frac{\varepsilon_{4}}{\widetilde{R}_{2}} (\widetilde{W} - \widetilde{R}_{2})^{2}.$$

$$(3.9)$$

Вид этой функции можно найти, например, интегрированием кинетических уравнений для текущих концентраций интермедиатов Y, Z и W с последующим объединением полученных выражений в одно.

Примеры функций Ляпунова для более сложных схем, линейных относительно интермедиатов, приведены в разд. 3.3.2 (примеры 2, 3).

Для каталитической реакции

осуществляющейся по схеме, линейной относительно каталитических интермедиатов, также можно записать функцию Ляпунова.

Так, для простейшей схемы каталитических превращений

$$R+K \neq K_1,$$
$$K_1 \neq P+K$$

соответствующую функцию можно записать в виде

$$\Phi = \varepsilon_1 \left(\widetilde{\mathsf{R}} - \frac{\widetilde{\mathsf{K}}_1}{\widetilde{\mathsf{K}}} \right)^2 + \varepsilon_2 \left(\frac{\widetilde{\mathsf{K}}_1}{\widetilde{\mathsf{K}}} - \widetilde{\mathsf{P}} \right)^2.$$
(3.10)

Здесь выражение \tilde{K}_1/\tilde{K} следует рассматривать в качестве независимой внутренней переменной, которая описывает самопроизвольную эволюцию системы при ее стремлении к стационарному состоянию.

Функционал Ляпунова для более сложных каталитических схем приведен в разд. 3.3.2 (пример 1).

Все кинетические схемы, для которых можно записать положительно определенную функцию Ляпунова, имеют стационарные состояния, устойчивые по отношению к концентрации интермедиатов независимо от того, близки или далеки они от термодинамического равновесия.

Функции, имеющие нулевое значение первой производной в стационарном состоянии, можно найти и для некоторых нелинейных схем. Например, для брутто-процесса

осуществляющегося по схеме, включающей автокаталитическую стадию по отношению к интермедиату Y,

 $R+Y \stackrel{1}{\Leftarrow} 2Y,$ $Y \stackrel{2}{\Leftarrow} P,$

нетрудно найти

$$\Phi = 2 \varepsilon_1 \left(\frac{\widetilde{Y}^3}{3} - \frac{\widetilde{R} \cdot \widetilde{Y}^2}{2} \right) + \varepsilon_2 \left(\widetilde{Y} - \widetilde{P} \right)^2.$$

Для этой функции также выполняется

$$v_{Y} = \frac{d[Y]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{\partial \Phi}{\partial \widetilde{Y}},$$

т. е. в стационарном по Y состоянии $\frac{\partial \Phi}{\partial \widetilde{Y}} = 0$.

Однако данный функционал уже не является функцией Ляпунова, так как первый член в скобке не является положительно определенным и может менять знак, становясь отрицательным при $\widetilde{Y} > \frac{2}{3}\widetilde{R}$. Действительно, в разд. 3.2. показано, что система с автокаталитической стадией может быть неустойчивой в случае кинетической необратимости этой стадии.

Более сложная схема с автокаталитической стадией анализируется в разд. 3.3.2 (пример 4).

Таким образом, для многих типичных химически реакционноспособных систем, которые функционируют вдали от равновесия, существуют близкие аналоги функционалам Рэлея-Онзагера, используемым в «линейной неравновесной термодинамике». Физический смысл положительно определенных функций Ляпунова наподобие (3.3), (3.9) и (3.10) во многих случаях может быть интерпретирован как диссипация энергии в соответствующих электротехнических эквивалентах рассматриваемой реакционной системы. Стационарные состояния соответствующих реакционноспособных систем являются с необходимостью устойчивыми, как и стационарные состояния любой из динамических систем, функционирующих в области «линейной неравновесной термодинамики». Однако в случаях существования обобщенных функций Ляпунова справедливость вывода об устойчивости распространяется и на системы, находящиеся сколь угодно далеко от термодинамического равновесия.

Из приведенных выше рассуждений следует, что необходимыми условиями для неустойчивости стационарного состояния химически реакционноспособной системы являются: 1) наличие как минимум одной элементарной химической реакции, которая осуществляется вдали от парциального термодинамического равновесия (т. е. кинетически необратимой стадии); 2) наличие как минимум одной стадии с нелинейными по интермедиатам превращениями.

3.3.2. Примеры функций Ляпунова для несложных кинетических схем

Пример 1

Каталитическая реакция, линейная относительно интермедиатов.

Рассмотрим каталитическую реакцию, происходящую на реакционном центре одного типа,

 $R + K \rightleftharpoons \{K_i\} \rightleftharpoons P + K,$

где К – «свободная» форма активного центра катализатора, а К_i – комплекс «реагент-активный центр» 1-го типа, под символом {K_i} понимается произвольная последовательность мономолекулярных превращений этого комплекса (см. также подразд. 1.4.2).

Нетрудно проверить, что стационарное состояние рассматриваемой системы является **устойчивым** и отвечает минимуму положительно определенного функционала

$$\Phi \equiv \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{k} \varepsilon_{ij} \left(\frac{\widetilde{K}_{i}}{\widetilde{K}} - \frac{\widetilde{K}_{j}}{\widetilde{K}} \right)^{2} + 2\sum_{i} \varepsilon_{Ri} \left(\widetilde{R} - \frac{\widetilde{K}_{j}}{\widetilde{K}} \right)^{2} + 2\sum_{i} \varepsilon_{iP} \left(\widetilde{P} - \frac{\widetilde{K}_{i}}{\widetilde{K}} \right)^{2}.$$
(3.11)

Существенной особенностью данного функционала является то, что в качестве независимой «внутренней» переменной, по которой минимизируется функционал, здесь следует использовать не отдельные термодинамические напоры \widetilde{K}_i , а отношение $\widetilde{K}_i \, / \, \widetilde{K}$.

Пример 2

Рассмотрим брутто-процесс

$$A_1 + A_2 \rightarrow P,$$

который осуществляется путем последовательного превращения реагента A₁ в произвольную совокупность интермедиатов X_i и последующее взаимодействие исходного («внешнего» по отношению к интермедиатам) реагента A₂ с этим интермедиатом X_i с получением произвольной совокупности интермедиатов Y_j. Конечный продукт Р получается из этих интермедиатов Y_j. Предположим также, что интермедиаты X_i и Y_j подвержены произвольным превращениям, не пересекающимся для каждой группы интермедиатов:

$$\begin{array}{l} \mathsf{A}_1 \rightleftarrows \{\mathsf{X}_i\},\\ \mathsf{A}_2 + \mathsf{X}_i \rightleftarrows \{\mathsf{Y}_j\} \rightleftarrows \mathsf{P}. \end{array}$$

Здесь символами $\{X_i\}$ и $\{Y_j\}$, как и ранее, обозначены произвольные совокупности мономолекулярных превращений-интермедиатов X_i (i = 1, ..., k) и Y_j (j = 1, ..., m).

Легко проверить, что для таких систем

$$\begin{split} \Phi &= 2\sum_{i=1}^{k} \varepsilon_{A_{1},X_{i}} (\widetilde{A}_{1} - \widetilde{X}_{i})^{2} + \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{k} \varepsilon_{X_{i},X_{j}} (\widetilde{X}_{i} - \widetilde{X}_{j})^{2} + \\ &+ \frac{1}{\widetilde{A}_{2}} \{ 2\sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{m} \varepsilon_{A_{2}X_{i},Y_{j}} (\widetilde{A}_{2} \cdot \widetilde{X}_{i} - \widetilde{X}_{j})^{2} + \\ &+ \sum_{i=1}^{m} \sum_{j=1}^{m} \varepsilon_{Y_{i},Y_{j}} (\widetilde{Y}_{i} - \widetilde{Y}_{j})^{2} + 2\sum_{j=1}^{m} \varepsilon_{Y_{j},P} (\widetilde{Y}_{j} - \widetilde{P})^{2} \}. \end{split}$$
(3.13)

Несложно показать, что уравнения, наподобие (3.13), могут быть распространены на системы с аналогичными взаимодействиями между «внешними» реагентами и интермедиатами для случаев с произвольным количеством как исходных реагентов A_I(i = 1, ..., L), так и конечных продуктов.

Покажем справедливость приведенного утверждения.

Пример 3

Рассмотрим брутто-реакцию

$$\mathsf{A}_1 + \mathsf{A}_2 + \mathsf{A}_3 \rightleftharpoons \mathsf{P},$$

которая осуществляется через набор последовательных превращений

$$\mathsf{A}_1 \rightleftharpoons \{\mathsf{X}_i\},$$

$$A_2 + X_i \rightleftharpoons \{Y_j\},$$
$$A_3 + Y_j \rightleftharpoons \{Z_m\} \rightleftharpoons P_i$$

Здесь, как и ранее, {X_i}, {Y_j} и {Z_m} обозначают произвольные совокупности мономолекулярных превращений интермедиатов X_i (i = 1, ..., k), Y_j (j = 1, ..., l), Z_m (m = 1, ..., n).

Соответствующая функция Ляпунова для стационарного состояния в отношении независимых «внутренних» переменных \tilde{X}_i, \tilde{Y}_i и \tilde{Z}_m запишется в виде

$$\begin{split} \Phi &= 2 \sum_{i=1}^{k} \epsilon_{A_{1},X_{i}} \left(\widetilde{A}_{1} - \widetilde{X}_{i} \right)^{2} + \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{k} \epsilon_{X_{i},X_{j}} \left(\widetilde{X}_{i} - \widetilde{X}_{j} \right)^{2} + \\ &+ \frac{1}{\widetilde{A}_{2}} \left\{ 2 \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{l} \epsilon_{A_{2}X_{i},Y_{j}} \left(\widetilde{A}_{2} \cdot \widetilde{X}_{i} - \widetilde{Y}_{j} \right)^{2} + \sum_{i=1}^{l} \sum_{j=1}^{l} \epsilon_{Y_{i},Y_{j}} \left(\widetilde{X}_{i} - \widetilde{Y}_{j} \right)^{2} \right\} + \quad (3.14) \\ &+ \frac{1}{\widetilde{A}_{2} \cdot \widetilde{A}_{3}} \left\{ 2 \sum_{i=1}^{l} \sum_{j=1}^{n} \epsilon_{A_{3}Y_{i},Z_{j}} \left(\widetilde{A}_{3} \cdot \widetilde{Y}_{i} - \widetilde{Z}_{j} \right)^{2} + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \epsilon_{Z_{i}Z_{j}} \left(\widetilde{Z}_{i} - \widetilde{Z}_{j} \right)^{2} + \\ &+ 2 \sum_{i=1}^{n} \epsilon_{Z_{i},P} \left(\widetilde{Z}_{i} - \widetilde{P} \right)^{2} \right\}. \end{split}$$

Параметры \tilde{A}_i и \tilde{P} рассматриваются здесь как фиксированные «внешние» переменные.

Пример 4

Рассмотрим брутто-реакцию

$$\mathsf{A}_1 + \mathsf{A}_2 \stackrel{\scriptstyle{\scriptstyle{\leftarrow}}}{\scriptstyle{\leftarrow}} \mathsf{P}_1 + \mathsf{P}_2,$$

которая осуществляется через совокупность последовательных превращений

$$A_1 \rightleftharpoons \{X_i\},$$

$$A_2 + X_i \rightleftharpoons \{Y_j\},$$

$$Y_j \rightleftharpoons P_1 + \{Z_m\},$$

$$\{Z_m\} \rightleftharpoons P_2.$$

Здесь {X_i}, {Y_j} и {Z_m} имеют то же значение, что и ранее. Соответствующая функция Ляпунова записывается в виде

$$\begin{split} \Phi &= \frac{1}{\widetilde{P}_{1}} \Biggl\{ 2 \sum_{i=1}^{k} \epsilon_{A_{1}X_{i}} \Bigl(\widetilde{A}_{1} - \widetilde{X}_{i} \Bigr)^{2} + \sum_{i,j=1}^{k,k} \epsilon_{X_{i},X_{j}} \Bigl(\widetilde{X}_{i} - \widetilde{X}_{j} \Bigr)^{2} \Biggr\} + \\ &+ \frac{1}{\widetilde{A}_{2} \cdot \widetilde{P}_{1}} \Biggl\{ 2 \sum_{i,j=1}^{k,l} \epsilon_{A_{2}X_{i},Y_{j}} \Bigl(\widetilde{A}_{2} \cdot \widetilde{X}_{i} - \widetilde{Y}_{j} \Bigr)^{2} + 2 \sum_{i,j=1}^{l,m} \epsilon_{Y_{i},P_{i}Z_{j}} \Bigl(\widetilde{Y}_{i} - \widetilde{P}_{1} \cdot \widetilde{Z}_{j} \Bigr)^{2} \Biggr\} + \\ &+ \frac{1}{\widetilde{A}_{2}} \Biggl\{ \sum_{i,j=1}^{n,n} \epsilon_{Z_{i},Z_{j}} \Bigl(\widetilde{Z}_{i} - \widetilde{Z}_{j} \Bigr)^{2} + 2 \sum_{i=1}^{n} \epsilon_{Z_{i},P_{2}} \Bigl(\widetilde{Z}_{i} - \widetilde{P}_{2} \Bigr)^{2} \Biggr\} . \end{split}$$
(3.15)

Очевидно, что сходным образом можно найти функции Ляпунова и для иных брутто-реакций с линейными по интермедиатам превращениям и произвольным числом исходных реагентов А_i и конечных продуктов Р_j.

Существенно, что во всех описанных случаях функционалы Ф являются положительно определенными, что означает устойчивость стационарного состояния для соответствующих брутто-процессов. Для сильнонелинейных кинетических схем условия устойчивости надо рассматривать специально. Так, несложно показать, что положительная определенность функционала Ф действительно является необходимой для устойчивости стационарного состояния соответствующего химического процесса (естественно, в ситуации, если такие функционалы существуют).

Пример 5

Рассмотрим брутто-реакцию

R 柔 P,

которая осуществляется через совокупность промежуточных превращений, имеющих автокаталитические стадии:

$$R \rightleftharpoons \{X_i\},$$
$$R + X_i \rightleftharpoons 2X_i,$$
$$\{X_j\} \rightleftharpoons P.$$

171

Здесь, как и ранее, $\{X_i\}$ обозначает произвольную совокупность мономолекулярных превращений интермедиатов X_i (i = 1, ..., k).

Для данной кинетической схемы функция, производная которой принимает нулевое значение в стационарном состоянии относительно «внутренних» переменных \widetilde{n}_{X_i} , может быть выражена в виде

$$\begin{split} \Phi &= 2 \sum_{i=1}^{k} \epsilon_{\mathsf{R},\mathsf{X}_{i}} \Big(\widetilde{\mathsf{R}} - \widetilde{\mathsf{X}}_{i} \Big)^{2} + \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{k} \epsilon_{\mathsf{X}_{i},\mathsf{X}_{j}} \Big(\widetilde{\mathsf{X}}_{i} - \widetilde{\mathsf{X}}_{j} \Big)^{2} + \\ &+ 2 \sum_{i=1}^{k} \epsilon_{\mathsf{X}_{i},\mathsf{P}} \Big(\widetilde{\mathsf{X}}_{i} - \widetilde{\mathsf{P}} \Big)^{2} + 4 \sum_{i=1}^{k} \epsilon_{\mathsf{R}\mathsf{X}_{i},2\mathsf{X}_{i}} \Bigg(\frac{\widetilde{\mathsf{X}}_{i}^{3}}{3} - \frac{\widetilde{\mathsf{R}} \cdot \widetilde{\mathsf{X}}_{i}^{2}}{2} \Bigg). \end{split}$$
(3.16)

Действительно, в стационарном состоянии по отношению к интермедиатам X_i мы имеем

$$\begin{split} J_{X_i} = & \frac{d[X_i]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{\partial \Phi}{\partial \widetilde{X}_i} = -\epsilon_{\mathsf{R},X_i} \Big(\widetilde{X}_i - \widetilde{\mathsf{R}} \Big) - \sum_{j=1}^k \epsilon_{X_i,X_j} \Big(\widetilde{X}_i - \widetilde{X}_j \Big) - \\ & -\epsilon_{X_i,\mathsf{P}} \Big(\widetilde{X}_i - \widetilde{\mathsf{P}} \Big) + \epsilon_{\mathsf{R}X_i,2X_i} \Big(\widetilde{\mathsf{R}} \cdot \widetilde{X}_i - \widetilde{X}_i^2 \Big) = 0 \;. \end{split}$$

Однако выражение (3.16) не всегда положительно. Это означает, что стационарное состояние рассматриваемой бруттореакции является уже не обязательно устойчивым. На самом деле, автокаталитические реакции при определенных соотношениях концентраций реагентов являются ярким примером процессов с неустойчивостью стационарного состояния.

3.3.3. Примеры анализа устойчивости стационарного состояния брутто-процессов, нелинейных относительно интермедиатов, кинетическими методами

Пример 1

Рассмотрим устойчивость простой нелинейной бруттореакции (1.27)–(1.28).

Рассмотрим малое отклонение δ от стационарного значения $\widetilde{Y}\equiv\overline{\widetilde{Y}}$.

$$\widetilde{\mathbf{Y}} \equiv \overline{\widetilde{\mathbf{Y}}} + \mathbf{y}$$

При этом

$$[\mathbf{Y}] = [\overline{\mathbf{Y}}] + \mathbf{A} \cdot \mathbf{y} \, ,$$

где [Y] – стационарное значение концентрации интермедиата Y, а A – некоторый положительный коэффициент, не зависящий от у.

Тогда, сохраняя члены, линейно зависящие от малого отклонения у, получаем

$$\frac{d[\mathbf{Y}]}{dt} = \mathbf{A} \frac{dy}{dt} = \varepsilon_1 \delta - \varepsilon_1 \left(\mathbf{\widetilde{R}} - \mathbf{\overline{\widetilde{Y}}} - \mathbf{y} \right) - 2\varepsilon_2 \left[\left(\mathbf{\overline{\widetilde{Y}}} - \mathbf{y} \right)^2 - \mathbf{\widetilde{P}} \right] \approx \\ \approx - \left(\varepsilon_1 + 4\varepsilon_2 \mathbf{\overline{\widetilde{Y}}} \right) \mathbf{y}.$$

Таким образом, эволюция у во времени передается функцией

$$\mathbf{y} = \mathbf{y}_0 \cdot \boldsymbol{exp} \left\{ -\left(\boldsymbol{\epsilon}_1 + 4\boldsymbol{\epsilon}_2 \overline{\widetilde{\mathbf{Y}}} \right) \cdot \mathbf{At} \right\},\$$

т. е. всегда экспоненциально убывает со временем.

Следовательно, стационарное решение \widetilde{Y} для рассматриваемой схемы всегда является устойчивым.

Как видно будет далее, для эволюции сложных систем большое значение имеет устойчивость стационарного состояния интермедиатов при постоянстве внешних параметров. Особенно большое значение это имеет для схем превращений, нелинейных относительно интермедиатов.

Пример 2

Рассмотрим брутто-реакцию

которая осуществляется по автокаталитической схеме с одним интермедиатом-автокатализатором:

Найдем условия возникновения неустойчивости стационарного состояния.

Кинетика изменения концентрации интермедиата Х описывается уравнением

$$\frac{d[X]}{dt} = \varepsilon_1(\widetilde{R} \cdot \widetilde{X} - \widetilde{X}^2) - \varepsilon_2(\widetilde{X} - \widetilde{P})$$

Найдем приращение диссипации энергии при возникновении малой флуктуации в концентрации (напоре) интермедиата:

$$\begin{split} \widetilde{X} &= \widetilde{X} + x \;, \\ A_{r1} &= RT(\ln \widetilde{R} - \ln \widetilde{X}) \;, \\ \delta A_{r1} &= -RT \bigg[\ln \bigg(\overline{\widetilde{X}} + x \bigg) - \ln \overline{\widetilde{X}} \bigg] = -RT \ln \bigg(1 + \frac{x}{\overline{\widetilde{X}}} \bigg) \approx -RT \frac{x}{\overline{\widetilde{X}}} \;, \\ \delta V_2 &= \varepsilon_2 x \;, \\ \delta A_{r2} &= RT \frac{x}{\overline{\widetilde{X}}} \;, \\ \delta P &= \delta v_1 \cdot \delta A_{r1} + \delta v_2 \cdot \delta A_{r2} = \\ &= \varepsilon_1 \bigg(\widetilde{R} \cdot x - 2\overline{\widetilde{X}} x \bigg) \cdot RT \bigg(- \frac{x}{\overline{\widetilde{X}}} \bigg) + \varepsilon_2 x \cdot RT \frac{x}{\overline{\widetilde{X}}} = \\ &= RT \bigg\{ \varepsilon_1 \bigg(2\overline{\widetilde{X}} - \overline{R} \bigg) + \varepsilon_2 \bigg\} \frac{x^2}{\overline{\widetilde{X}}} \;. \end{split}$$

Неустойчивость возникает при $\delta \boldsymbol{P}$ < 0, т.е. при $\epsilon_1\!\!\left(\widetilde{\boldsymbol{R}}-2\,\overline{\widetilde{\boldsymbol{X}}}\right)\!+\epsilon_2>0\,.$

Найдем стационарное значение $\overline{\widetilde{X}}$:

$$\overline{\widetilde{X}}^2 - \frac{(\epsilon_1 \widetilde{R} - \epsilon_2)\overline{\widetilde{X}}}{\epsilon_1} - \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \widetilde{R} = 0,$$

174

где
$$\alpha = \left(\mathbf{\tilde{R}} - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right) / 2$$
, $\beta = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \mathbf{\tilde{P}}$.

Отсюда

$$\overline{\widetilde{X}}_{1,2} = \alpha \pm \sqrt{\alpha^2 + \beta} \; .$$

Положительным является только решение

$$\overline{\widetilde{X}}_1 = \sqrt{\alpha^2 + \beta} + \alpha \; .$$

Поэтому

$$\varepsilon_{1}\left(\widetilde{\mathsf{R}}-2\widetilde{\widetilde{\mathsf{X}}}\right)+\varepsilon_{2}=\varepsilon_{1}\left(\widetilde{\mathsf{R}}-2\alpha-2\sqrt{\alpha^{2}+\beta}\right)+\varepsilon_{2}=$$
$$=\varepsilon_{1}\left(\widetilde{\mathsf{R}}-\widetilde{\mathsf{R}}+\frac{\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1}}-2\sqrt{\alpha^{2}+\beta}\right)+\varepsilon_{2}=2\varepsilon_{1}\left(\frac{\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1}}-\sqrt{\alpha^{2}+\beta}\right).$$

Таким образом, неустойчивость возникает при

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} - \sqrt{\alpha^2 + \beta} > 0$$
 ,

или, что то же,

$$\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right)^2 > \frac{\left(\widetilde{R} - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\right)^2}{4} + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}\widetilde{P}.$$

Можно сделать чисто кинетическое рассмотрение наличия устойчивости путем рассмотрения кинетики релаксации флуктуации х:

$$\frac{dx}{dt} \sim \epsilon_1 \left(\widetilde{R} x - 2 \overline{\widetilde{X}} x \right) - \epsilon_2 x = \left\{ \epsilon_1 \left(\widetilde{R} - 2 \overline{\widetilde{X}} \right) - \epsilon_2 \right\} x .$$

Очевидно, что неустойчивость возникает при

$$\epsilon_1 \left(\widetilde{R} - 2\overline{\widetilde{X}} \right) - \epsilon_2 > 0$$
,

175

что полностью совпадает с термодинамическим рассмотрением.

Пример 3

Рассмотрим устойчивость стационарного состояния для брутто-процесса

 $R \rightarrow P$,

осуществляющегося по автокаталитической схеме Лотки– Вольтера с **двумя** интермедиатами X и Y:

$$A + X \xrightarrow{k_1} 2X,$$

$$X + Y \xrightarrow{k_2} 2Y,$$

$$Y \xrightarrow{k_3} P.$$
(3.17)

В обычной кинетической записи

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1 \cdot [A] \cdot [X] - k_2[X] \cdot [Y],$$
$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2[X] \cdot [Y] - k_3[Y].$$

Единственным ненулевыми стационарными решениями для схемы (3.17) являются

$$[X]_o = k_3 / k_2,$$

 $[Y]_o = k_1 A / k_2.$

Пусть в момент пребывания системы в стационарном состоянии (X_o,Y_o) возникла флуктуация концентраций сразу обоих интермедиатов:

$$[X] = [X]_o + x,$$

 $[Y] = [Y]_o + y.$

В случае малости x и y кинетика развития этой флуктуации вокруг точки ([X]_o,[Y]_o) описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dx}{dt} = (k_1[A] - k_2[Y]_o)x - k_2[X]_o y = -k_3 y,$$

$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} = \mathbf{k}_2[\mathbf{Y}]_{\mathrm{o}}\mathbf{x} + (\mathbf{k}_2[\mathbf{X}]_{\mathrm{o}} - \mathbf{k}_3)\mathbf{y} = \mathbf{k}_3[\mathbf{Y}]_{\mathrm{o}}\mathbf{x}.$$

Для нахождения решения этой системы дифференциальных уравнений надо решить вековое уравнение

$$\begin{vmatrix} \mathbf{0} - \lambda & -\mathbf{k}_3 \\ \mathbf{k}_3[\mathbf{Y}]_{\mathbf{o}} & \mathbf{0} - \lambda \end{vmatrix} = \mathbf{0},$$

или, что то же,

$$\lambda^2 + k_3^2[Y]_o = 0.$$

Отсюда

$$\lambda_{1,2} = \pm i k_3 \sqrt{[Y]_o} = \pm i k_3 \sqrt{\frac{k_1[A]}{k_2}}.$$

Таким образом, состояние системы после возникновения флуктуации из единственного ненулевого стационарного состояния

$$[X]_o = k_3 / k_2,$$

 $[Y]_o = k_1[A] / k_2$

описывается выражением

$$\begin{pmatrix} [X] \\ [Y] \end{pmatrix}_{t} = \begin{pmatrix} [X]_{o} \\ [Y]_{o} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \\ \end{pmatrix} exp(\lambda_{1}t) + \begin{pmatrix} \\ \\ \end{pmatrix} exp(\lambda_{2}t) .$$

Поскольку λ_1 и λ_2 – мнимые величины, это означает, что концентрации интермедиатов X и Y осциллируют вокруг стацио-

нарного состояния ([X]_o, [Y]_o) с частотой $\omega = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}$ [A] :

$$\begin{pmatrix} [X] \\ [Y] \end{pmatrix}_{t} = \begin{pmatrix} [X]_{o} \\ [Y]_{o} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \\ \end{pmatrix} \cos \omega t + \begin{pmatrix} \\ \\ \end{pmatrix} \sin \omega t .$$

Это соответствует ситуации «центр» по Ляпунову (см. рис. 3.1 и подразд. 3.5.4).



Рис. 3.1. Фазовая диаграмма, описывающая незатухающие периодические решения вокруг стационарного состояния для схемы Лотки– Вольтера

Эволюцию рассматриваемой системы, но со схемой превращений, в которой все реакции обратимы

$$A + X \stackrel{\stackrel{e_1}{\leftarrow}}{\leftarrow} 2X,$$

$$X + Y \stackrel{e_3}{\leftarrow} 2Y,$$

$$Y \stackrel{e_3}{\leftarrow} P,$$

проще анализировать с использованием термодинамической форме записи кинетических уравнений

При этом

$$\begin{split} \frac{d[X]}{dt} &= \epsilon_1 \Big(\widetilde{A} \cdot \widetilde{X} - \widetilde{X}^2 \Big) - \epsilon_2 \Big(\widetilde{X} \cdot \widetilde{Y} - \widetilde{Y}^2 \Big) = 0 , \\ \frac{d[Y]}{dt} &= \epsilon_2 \Big(\widetilde{X} \cdot \widetilde{Y} - \widetilde{Y}^2 \Big) - \epsilon_3 \Big(\widetilde{Y} - \widetilde{P} \Big) . \end{split}$$

Стационарное решение находится из уравнений

$$\begin{split} &\epsilon_1(\widetilde{A}\cdot\widetilde{X}-\widetilde{X}^2) - \epsilon_2(\widetilde{X}\cdot\widetilde{Y}-\widetilde{Y}^2) = 0 , \\ &\epsilon_2(\widetilde{X}\cdot\widetilde{Y}-\widetilde{Y}^2) - \epsilon_3(\widetilde{Y}-\widetilde{P}) = 0 . \end{split}$$

Отсюда

$$\mathbf{\tilde{Y}}^2 + \left(\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2} - \mathbf{\tilde{X}}\right)\mathbf{\tilde{Y}} - \frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_2}\mathbf{\tilde{P}} = \mathbf{0}$$

и, следовательно,

$$\widetilde{Y} = -\frac{1}{2} \left\{ -\widetilde{X} + \frac{\epsilon_3}{\epsilon_2} \right\} \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{\epsilon_3}{\epsilon_2} - \widetilde{X} \right)^2 + \frac{\epsilon_3}{\epsilon_2} \widetilde{P}} ,$$

и т. д.

Развитие флуктуаций термодинамических напоров \widetilde{X} и \widetilde{Y} описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \lambda_{x} \frac{dx}{dt} = \varepsilon_{1} (\widetilde{A} \cdot x - 2\widetilde{X} \cdot x) - \varepsilon_{2} (\widetilde{X}y + \widetilde{Y}x - 2\widetilde{Y}y), \\ \lambda_{y} \frac{dy}{dt} = (\widetilde{X}y + \widetilde{Y}x - 2\widetilde{Y}y) - \varepsilon_{3}y. \end{cases}$$

где коэффициенты λ_x и λ_y служат для перевода значений напоров в концентрации.

Отсюда

$$\begin{cases} \lambda_{x} \frac{dx}{dt} = \left(\varepsilon_{1}\widetilde{A} - \varepsilon_{1}2\widetilde{X} - \varepsilon_{2}\widetilde{Y} \right) x + \left(-\varepsilon_{2}\widetilde{X} + \varepsilon_{2}2\widetilde{Y} \right) y; \\ \lambda_{y} \frac{dy}{dt} = \varepsilon_{2}\widetilde{Y}x + \left(\varepsilon_{2}\widetilde{X} - 2\varepsilon_{2}\widetilde{Y} - \varepsilon_{3} \right) y. \end{cases}$$

Для описания эволюции флуктуаций надо найти показатели экспонент в решении этой системы уравнений:

$$\left. \begin{array}{ccc} \epsilon_1 \widetilde{R} - \epsilon_1 2 \widetilde{X} - \epsilon_2 \widetilde{Y} - \lambda & - \epsilon_2 \widetilde{X} + \epsilon_2 2 \widetilde{Y} \\ \epsilon_2 \widetilde{Y} & \epsilon_2 \widetilde{X} - 2 \epsilon_2 \widetilde{Y} - \epsilon_3 - \lambda \end{array} \right| = 0 \ , \label{eq:eq:expansion}$$

где \widetilde{X} и \widetilde{Y} – значения в стационарном состоянии.

При *а priori* заданной кинетической необратимости обеих нелинейных стадий схемы превращений стационарные значения

$$\begin{split} \widetilde{X}_{o} &= \epsilon_{3}/\epsilon_{2} \text{ ,} \\ \widetilde{Y}_{o} &= \epsilon_{1}\widetilde{R} \ \big/ \epsilon_{2} \text{ ,} \end{split}$$

И

$$\begin{vmatrix} \epsilon_1 \widetilde{R} - \epsilon_2 \widetilde{Y} - \lambda & -\epsilon_2 \widetilde{X} \\ \epsilon_2 \widetilde{Y} & \epsilon_2 \widetilde{X} - \epsilon_3 - \lambda \end{vmatrix} = 0.$$

179

Отсюда в точке ненулевого стационарного состояния

$$\begin{vmatrix} -\lambda & -\varepsilon_3 \\ \varepsilon_1 \widetilde{\mathsf{R}} & -\lambda \end{vmatrix} = 0.$$

Таким образом

$$\begin{split} \lambda^2 + \epsilon_1 \epsilon_3 \widetilde{R} &= 0, \\ \lambda_{1,2} = \pm i \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_3 \widetilde{R}} \ , \end{split}$$

что соответствует решению, найденному традиционными кинетическими методами.

§ 3.4. Критерии эволюции в нелинейной термодинамике. Универсальный критерий эволюции Гленсдорфа–Пригожина

В открытых сильнонеравновесных системах линейные соотношения Онзагера не выполняются. Универсальным критерием эволюции таких систем является обобщение принципа минимальной скорости производства энтропии на нелинейные процессы. Ниже рассмотрено содержание этого критерия для систем как однородных, так и имеющих пространственную неоднородность.

3.4.1. Универсальный критерий эволюции для пространственно однородной системы

Выше показано, что в области линейной неравновесной термодинамики (т. е. действия линейных соотношений Онзагера) стремление системы к стационарному состоянию характеризуется монотонным уменьшением скорости производства энтропии (скорости диссипации энергии) в результате внутренних необратимых процессов: $d\boldsymbol{P} \leq 0$ и $\frac{d\boldsymbol{P}}{dt} \leq 0$.

Вдали от положения термодинамического равновесия найти общий количественный критерий направления движения системы к стационарному состоянию в общем случае обычно
не удается. Направление эволюции определяется здесь конкретным поведением функции **P**. При этом конечное значение функции **P** в точке фазового пространства, описывающего состояние системы, не зависит от начальных условий и пути перехода в эту точку. Это означает, что переход системы к конечному стационарному состоянию эквивалентен движению по нормали к эквипотенциальным поверхностям функции **P**:

$$P(X_1, X_2, ..., X_m) = const.$$

Полный дифференциал функции $\boldsymbol{P} = \sum_{k} J_k X_k$ имеет вид

$$d\boldsymbol{P} = \sum_{k} J_{k} dX_{k} + \sum_{k} X_{k} dJ_{k} \equiv d_{X} \boldsymbol{P} + d_{J} \boldsymbol{P},$$

где слагаемые d_X**P** и d_J**P** обусловлены изменением величины термодинамических сил и потоков соответственно.

Для систем, близких к равновесию,

$$J_i = \sum L_{ik} X_i$$
и $L_{ik} = L_{ki},$

и поэтому

$$d_{X}\boldsymbol{P} = d_{J}\boldsymbol{P} = \frac{1}{2}d\boldsymbol{P},$$

т. е. каждое из слагаемых d_JP и d_XP также является полным дифференциалом.

В общем случае пространственно неоднородной системы полная скорость диссипации энергии в системе описывается интегралом по пространству

$$\boldsymbol{P} = \int_{V} T \sigma dv = \int_{V} \sum_{k} J_{k} X_{k} dv.$$

Представим производную d*P* / dt в виде двух слагаемых

$$\frac{d\boldsymbol{P}}{dt} = \int_{V} \sum_{k} J_{k} \frac{dX_{k}}{dt} dv + \int_{V} \sum_{k} \frac{dJ_{k}}{dt} X_{k} dv = \frac{d_{X}\boldsymbol{P}}{dt} + \frac{d_{J}\boldsymbol{P}}{dt}, \quad (3.18)$$

первое из которых определяет скорость изменения скорости производства энтропии, обусловленную изменением термодинамических сил, а второе зависит от изменения потоков. В области справедливости линейных соотношений Онзагера оба слагаемых в выражении (3.18) также одинаковы и производная d**P** / dt выражает принцип минимума скорости производства энтропии:

$$\begin{aligned} \frac{d_{x}\boldsymbol{P}}{dt} &= \int_{V} \sum_{k} J_{k} \frac{dX_{k}}{dt} dv = \int_{V} \sum_{i,k} L_{ki} X_{i} \frac{dX_{k}}{dt} dv = \\ &= \int_{V} \sum_{i,k} X_{k} \frac{d}{dt} (L_{ki} X_{i}) dv = \int \sum_{k} \frac{dJ_{k}}{dt} X_{k} dv = \frac{d_{J}\boldsymbol{P}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d\boldsymbol{P}}{dt}. \end{aligned}$$

Вдали от равновесия линейные соотношения Онзагера не выполняются. Поэтому d**P** уже не является полным дифференциалом, следовательно, изменения величины **P** во времени зависят от пути перехода и не могут служить однозначным критерием эволюции системы. Тем не менее Гленсдорф и Пригожин показали, что вдали от равновесия самопроизвольная эволюция характеризуется монотонным уменьшением величины d_x**P**. Это записывается в виде

$$d_X \boldsymbol{P} \le 0 \tag{3.19}$$

или

$$\frac{d_{x}\boldsymbol{P}}{dt} \leq 0.$$
 (3.20)

Знак равенства соответствует достижению стационарного состояния, после чего уже не происходит дальнейших изменений $d_x P$ ($d_x P_{\text{стац}} = 0$). Это соответствует равенству нулю тех потоков, которые вызваны внутренними термодинамическими силами.

Докажем справедливость теоремы Гленсдорфа–Пригожина на примере произвольной пространственно-однородной реакционноспособной системы.

Для произвольной химически реакционноспособной системы любые спонтанные изменения системы (и, таким образом, изменения величины внутренних движущих сил) связаны с изменением «внутренних» параметров, которыми являются концентрации интермедиатов превращений. Поэтому «селективный силовой» дифференциал d_X**P** = 0 следует заменить на его полный аналог, связанный с термодинамическими напорами (концентрациями) интермедиатов брутто-превращений:

$$\begin{split} d_{X}\boldsymbol{P} &= d_{\alpha}\boldsymbol{P} = \sum_{\alpha=1}^{k} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} J_{ij} \frac{\partial X_{ij}}{\partial \widetilde{n}_{\alpha}} d\widetilde{n}_{\alpha} = \\ &= RT \sum_{\alpha=1}^{k} \left\{ \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \epsilon_{ij} (\widetilde{n}_{i} - \widetilde{n}_{j}) \frac{\partial \left[\ln(\widetilde{n}_{i}) - \ln(\widetilde{n}_{j}) \right]}{\partial \ln(\widetilde{n}_{\alpha})} \right\} \frac{d\widetilde{n}_{\alpha}}{\widetilde{n}_{\alpha}} \equiv \quad (3.21) \\ &\equiv RT \sum_{\alpha=1}^{k} \left\{ \sum_{i,j=1}^{n} \epsilon_{ij} (\nu_{i\alpha} - \nu_{j\alpha}) (\widetilde{n}_{i} - \widetilde{n}_{j}) \right\} d\ln \widetilde{n}_{\alpha} , \end{split}$$

где ñ_α – термодинамические напоры этих промежуточных реагентов α – интермедиатов. В случае абсолютного минимума этого дифференциала

 $d_{\alpha}P = 0$

выражение (3.21) тождественно кинетическому условию стационарности по компоненту α в любой реакционноспособной системе, включающей системы вдали от термодинамического равновесия. Действительно,

$$J_{\alpha} = v_{\alpha} = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \varepsilon_{ij} (\widetilde{n}_{i} - \widetilde{n}_{j}) \frac{\partial (\ln \widetilde{n}_{j} - \ln \widetilde{n}_{i})}{\partial \ln \widetilde{n}_{\alpha}} = \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} (\widetilde{n}_{i} - \widetilde{n}_{j}) (v_{ji\alpha} - v_{ij\alpha})$$

(см. выражение для J(α) на с. 37–38).

Неравенства (3.19) и (3.20) являются обобщением принципа минимума скорости производства энтропии при самопроизвольной эволюции системы к стационарному состоянию. Эти неравенства не зависят от предположений о характере связей между потоками и силами в условиях локального равновесия. Ввиду большой общности соотношение (3.19) называют универсальным критерием эволюции Гленсдорфа– Пригожина. Согласно этому критерию, в любой неравновесной системе с фиксированными граничными условиями самопроизвольные процессы идут так, что скорость изменения скорости производства энтропии, обусловленного самопроизвольным изменением термодинамических сил за счет процессов внутри системы (т. е. за счет изменения значений «внутренних» переменных), уменьшается. Знак равенства в выражении (3.19) относится к стационарному состоянию.

Очевидно, что универсальный критерий эволюции Гленсдорфа-Пригожина (3.19) является косвенным следствием второго начала термодинамики для неравновесных процессов. Критерий эволюции (3.19) определяет только ту часть прироста скорости производства энтропии, которая связана с изменением термодинамических сил за счет процессов внутри системы. Поэтому в общем случае он не позволяет ввести такую функцию состояния, которая в стационарном состоянии при малых (спонтанных) отклонениях от равновесия имела бы экстремум, подобно энтропии, энергии Гиббса или другим термодинамическим потенциалам. Тем не менее в некоторых случаях d_x*P* или сходные с этим дифференциалом функции приобретают свойства полного дифференциала, что позволяет и в сильнонеравновесной области ввести функции типа локальных потенциалов с экстремальными свойствами. Примером для химически реакционноспособных систем являются функции Ляпунова (см. разд. 3.3.1).

Принципиально важным следствием критерия Гленсдорфа-Пригожина (3.19) является то, что в открытых системах вдали от равновесия в нелинейной для термодинамики области возможно возникновение упорядоченных структур при протекании необратимых процессов. Эти структуры, возникающие при превышении некоторыми «управляющими» параметрами системы определенных критических значений, Пригожин назвал диссипативными структурами. Различают пространственные, временные и пространственновременные диссипативные структуры. Некоторые из них рассмотрены в § 3.5 и 3.6.

§ 3.5. Термодинамика и устойчивость нелинейных кинетических систем. Точки бифуркации и возникновение новых диссипативных структур

Проследим взаимосвязь изменения характера устойчивости сильнонелинейной кинетической системы с изменением ее термодинамических свойств при соответствующем изменении некоторых внешних «управляющих» параметров системы. В качестве изменяющегося параметра, имеющего общий характер, для химически активной системы целесообразно выбрать значение, например, текущего химического сродства брутто-процесса или пропорциональные этому сродству величины, которые характеризовали бы удаленность системы от положения равновесия.

Выше было показано, что вблизи термодинамического равновесия в системе невозможны периодические процессы. Следовательно, устойчивое стационарное состояние в системах, находящихся в области линейной термодинамики, характеризуется особой точкой, для которой эволюция системы при ее незначительном отклонении из этой точки обязательно приведет систему снова в эту же точку.

Если эволюция системы описывается одним внутренним параметром (например, концентрацией единственного существующего интермедиата), возможны только устойчивость или неустойчивость стационарного состояния. Однако периодические процессы (осцилляции) в такой системе возникнуть не могут.

Действительно, эволюция малой флуктуации x внутреннего параметра X во времени вокруг его стационарного значения \overline{X} описывается некоторым выражением

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=\mathsf{P}(\overline{\mathsf{X}}+\mathsf{x},\alpha)\,,$$

которое вблизи стационарного значения X приводит к линейному выражению

$$\frac{\mathrm{dx}}{\mathrm{dt}} = \mathrm{ax}$$
 .

Здесь а – некоторый эффективный коэффициент, зависящий от значения управляющего параметра α . Система становится неустойчивой при а > 0.

3.5.1. Простейшая система с двумя стационарными состояниями, бифуркацией и неустойчивостью стационарного состояния

Рассмотрим кинетически необратимый брутто-процесс

$$R \rightarrow P$$

осуществляющийся по нелинейной схеме

$$\begin{array}{ccc} \mathsf{R} + \mathsf{X} & \stackrel{\varepsilon_1}{\checkmark} & 2 \mathsf{X}, \\ \mathsf{X} & \stackrel{\varepsilon_2}{\rightarrow} & \mathsf{P}, \end{array} \tag{3.22}$$

где R и P – исходный реагент и конечный продукт соответственно, а X – интермедиат-автокатализатор. Введение кинетической необратимости во второй стадии означает, что эта стадия далека от термодинамического равновесия и поэтому можно ожидать неустойчивости стационарных состояний. Проверим это.

Для эволюции концентрации интермедиата

$$\frac{d[X]}{dt} = \varepsilon_1 (\widetilde{R} \cdot \widetilde{X} - \widetilde{X}^2) - \varepsilon_2 \widetilde{X}.$$

Отсюда видно, что стационарному состоянию отвечают два решения:

1)
$$\tilde{X} = 0;$$

2) $\tilde{X} = \tilde{R} - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$

Физический смысл имеет только решение $\widetilde{X} \ge 0$.

Таким образом, при $\widetilde{R} < \widetilde{R}_{kp} \equiv \varepsilon_2 / \varepsilon_1$ существует только одно действительное решение $\widetilde{X} = 0$. Однако при $\widetilde{R} < \widetilde{R}_{kp} = \varepsilon_2 / \varepsilon_1$ возможны **два** действительных решения: $\widetilde{X}_1 = 0$ и $\widetilde{X}_2 = \widetilde{R} - \widetilde{R}_{kp} > 0$ (рис. 3.2). Таким образом, точка $\widetilde{R} = \widetilde{R}_{kp}$ является точкой **бифуркации** (раздвоения) стационарных решений.



Рис. 3.2. Зависимость термодинамического напора интермедиата X для стационарных состояний схемы (3.22) от управляющего параметра – термодинамического напора исходного реагента \widetilde{R} . Точка $\widetilde{R}_{\rm kp}=\epsilon_2/\epsilon_1$ – точка бифуркации стационарных состояний

Покажем, что в условиях существования двух решений (т. е. при $\tilde{R} > \tilde{R}_{\kappa_0}$) решение \tilde{X}_1 = 0 является неустойчивым.

$$\boldsymbol{P} = \sum_{i} v_{i} A_{i} = \varepsilon_{1} (\widetilde{R} \cdot \widetilde{X} - \widetilde{X}^{2}) (\ln \widetilde{R}_{R} - \ln \widetilde{X}) + \varepsilon_{2} \widetilde{X} (\ln \widetilde{X} - \ln \widetilde{P}).$$

При $\tilde{X} = 0$ в стационарном состоянии $P_1 = 0$.

При $\tilde{X} = \tilde{R} - (\epsilon_2 / \epsilon_1) > 0$ в стационарном состоянии **P**₂ > 0.

Рассмотрим флуктуацию скорости диссипации энергии при флуктуации $\widetilde{\mathsf{X}}$ из стационарного значения.

$$\begin{split} \delta \boldsymbol{P} &= \sum_{i} \delta v_{i} \cdot \delta A_{i} = \delta v_{1} \cdot \delta A_{1} + \delta v_{2} \cdot \delta A_{2} = \\ &= \varepsilon_{1}(\widetilde{R}\delta\widetilde{X} - 2\widetilde{n}_{X}\delta\widetilde{X}) \cdot (-\delta \ln\widetilde{X}) + \varepsilon_{2}\delta\widetilde{X} \cdot \delta \ln\widetilde{X} = \\ &= \left\{ -\varepsilon_{1}(\widetilde{R} - 2\widetilde{X}) + \varepsilon_{2} \right\} \left(\delta\widetilde{X} \cdot \delta \ln\widetilde{X} \right) = \left\{ \varepsilon_{1}\left(\widetilde{R} - 2\widetilde{X}\right) + \varepsilon_{2} \right\} \frac{\left(\delta\widetilde{X}\right)^{2}}{\widetilde{X}} \,. \end{split}$$

1. Для стационарного решения $\tilde{X} = 0$

$$\delta \boldsymbol{P} = (-\varepsilon_1 \widetilde{\mathsf{R}} + \varepsilon_2) (\delta \widetilde{\mathsf{X}} \cdot \delta \ln \widetilde{\mathsf{X}}).$$

Таким образом, при $\widetilde{\mathsf{R}} < \varepsilon_2 / \varepsilon_1 \quad \delta \boldsymbol{P} > 0$ и рассматриваемое стационарное решение устойчиво. Однако при $\widetilde{\mathsf{R}} > \varepsilon_2 / \varepsilon_1 \delta \boldsymbol{P} < 0$, т. е. в этой ситуации стационарное состояние неустойчиво.

2. Для стационарного решения $\tilde{X} = \tilde{R} - \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$

$$\begin{split} \boldsymbol{\delta}\boldsymbol{\mathcal{P}} &= \{-\epsilon_1(-\widetilde{R}+\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1})+\epsilon_2\}(\boldsymbol{\delta}\widetilde{X}\cdot\boldsymbol{\delta}\ln\widetilde{X}) = \\ &= \{\epsilon_1\widetilde{R}-\epsilon_2\}(\boldsymbol{\delta}\widetilde{X}\cdot\boldsymbol{\delta}\ln\widetilde{X}) > 0, \end{split}$$

т. е. при $\widetilde{R} > \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}$ это состояние устойчиво.

Существенно, что неустойчивость стационарного состояния была получена вследствие предположения о необратимости реакции получения конечного продукта **Р**.

Вывод о наличии бифуркации в автокаталитических системах приводит, в частности, к выводу о возможности существования аналога биологического естественного отбора даже в абиогенных автокаталитических системах.

Действительно, пусть существует сразу несколько популяций автокатализаторов X_i, получаемых из одной и той же «пищи» R. При уменьшении значения \widetilde{R} происходит **полное** «вымирание» всех автокатализаторов с наибольшими $\widetilde{R}_{\text{крi}} = \epsilon_{2i} / \epsilon_{1i} < \widetilde{R}$. При этом при последующем увеличении количества «пищи» (т. е. при росте \widetilde{R}) вымершие популяции не восстанавливаются, поскольку нет затравок для этих автокатализаторов с уменьшением критического параметра $\widetilde{R}_{\text{крi}}$, то при увеличении \widetilde{R} популяция этого автокатализатора начнет расти.

3.5.2. Множественность стационарных состояний. Пример простейшей «триггерной» системы с тремя стационарными состояниями

Приведенный выше пример демонстрирует возможность наличия у открытой системы двух, т. е. **множественности** стационарных состояний. Множественность стационарных состояний может быть и более сложной.

Рассмотрим кинетически необратимый брутто-процесс

$$R \rightarrow P$$
,

который протекает по схеме

$$R + 2 Y \stackrel{\mathcal{E}_1}{\stackrel{\leftarrow}{\longrightarrow}} 3 Y,$$

$$Y \stackrel{\mathcal{E}_2}{\rightarrow} P,$$
(2.23)

где Ү – реакционный интермедиат.

Кинетика изменения концентрации этого интермедиата описывается уравнением

$$\frac{d[\Upsilon]}{dt} = \varepsilon_1 (\widetilde{\mathsf{R}} \cdot \widetilde{\mathsf{Y}}^2 - \widetilde{\mathsf{Y}}^3) - \varepsilon_2 \widetilde{\mathsf{Y}} \equiv (\varepsilon_1 \widetilde{\mathsf{R}} \cdot \widetilde{\mathsf{Y}} - \varepsilon_1 \widetilde{\mathsf{Y}}^2 - \varepsilon_2) \widetilde{\mathsf{Y}} .$$

Очевидно, что в данной ситуации имеются три стационарных решения:

$$Y_1 = 0,$$
$$\widetilde{Y}_{2,3} = \frac{1}{2}\widetilde{R} \pm \sqrt{\frac{1}{4}\widetilde{R}^2 - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}.$$

Это значит, что при $\widetilde{R} < \widetilde{R}_{\kappa p} \equiv 2 \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}}$ у системы существует только одно стационарное состояние с $\widetilde{Y} = 0$, однако при $\widetilde{R} > \widetilde{R}_{\kappa p} \equiv 2 \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}}$ у системы существуют три действительных решения:

$$\begin{split} \widetilde{Y}_1 &= 0 , \\ \widetilde{Y}_2 &= \frac{1}{2} \widetilde{R} - \sqrt{\frac{1}{4} \widetilde{R}^2 - \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}} , \\ \widetilde{Y}_3 &= \frac{1}{2} \widetilde{R} + \sqrt{\frac{1}{4} \widetilde{R}^2 - \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}} , \end{split}$$

(рис. 3.3). Очевидно, что точка $\tilde{R}_{\kappa p} = 2 \sqrt{\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}}$ – здесь тоже точка

бифуркации стационарных состояний.



Рис. 3.3. Стационарное состояние для схемы (3.23). Пояснения см. в тексте

Найдем устойчивость этих стационарных состояний путем рассмотрения релаксации малой флуктуации термодинамического напора \tilde{Y} около стационарного решения \tilde{Y}_i .

Если $\widetilde{Y}=\widetilde{Y}_i+y\,,$ то, сохраняя линейные члены по у, получаем

$$\begin{split} \lambda_y \frac{dy}{dx} &= \epsilon_1 (\widetilde{R} \cdot \widetilde{Y}_i^2 + 2\widetilde{R} \cdot \widetilde{Y}_i \cdot y - \widetilde{Y}_i^3 - 3\widetilde{Y}_i^2 \cdot y) - \epsilon_2 (\widetilde{Y}_i + y) = \\ &= \Big\{ \epsilon_1 (2\widetilde{R} \cdot \widetilde{Y}_i + 3\widetilde{Y}_i^2) - \epsilon_2 \Big\} y, \end{split}$$
где $\lambda_y = exp \Big(- \mu_X^o / RT \Big).$ Для $\widetilde{Y}_1 = 0$

$$\lambda_{y} \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x} = -\varepsilon_{2} y$$
.

Это означает, что стационарное состояние \widetilde{Y}_1 устойчиво при любых значениях \widetilde{R} .

Для
$$\widetilde{Y}_{2,3} = \frac{1}{2}\widetilde{R} \mp \sqrt{\frac{1}{4}\widetilde{R}^2 - \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}$$

190

$$\lambda_{y} \frac{dy}{dx} = \left\{ \varepsilon_{1} \left[2\widetilde{R} \cdot \left(\frac{1}{2}\widetilde{R} \mp \sqrt{\frac{1}{4}\widetilde{R}^{2} - \frac{\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1}}}\right) - 3\left(\frac{1}{4}\widetilde{R}^{2} \mp \widetilde{R}^{2}\sqrt{\frac{1}{4}\widetilde{R}^{2} - \frac{\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1}}}\right) + \frac{1}{4}\widetilde{R}^{2} \right] - \varepsilon_{2} \right\} y \equiv \left\{ \left[\mp \varepsilon_{1}\widetilde{R}\sqrt{\frac{1}{4}\widetilde{R}^{2} - \frac{\varepsilon_{2}}{\varepsilon_{1}}}\right] - 2\varepsilon_{2} \right\} y \equiv \varphi y.$$

Очевидно, что для \tilde{Y}_3 при $\tilde{R} > 2\sqrt{\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}}$ значение $\phi < 0$, т. е. это стационарное состояние устойчиво. В то же время для \tilde{Y}_2 при $\tilde{R} > 2\sqrt{\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}}$ выполняется $\phi > 0$, т. е. стационарное состояние \tilde{Y}_2 неустойчиво.

Таким образом, система, попав на ветвь решения \widetilde{Y}_2 , оказывается неустойчивой и при небольшой флуктуации значение \widetilde{Y} переходит на ветвь \widetilde{Y}_1 или \widetilde{Y}_3 . Такое поведение сходно с поведением электронного переключателя («триггера») и поэтому его называют «триггерным».

3.5.3. Множественность устойчивых стационарных состояний при S-образных кинетических характеристиках

Аналогичным образом можно проанализировать свойства химически реакционноспособных систем, которые описываются кинетическим потенциалом D (см. выше) с S-образными характеристиками по некоторому параметру x, например сродству $A_{r\Sigma}$ брутто-реакции (рис. 3.4). Как показано в примере 3.5.2, такие системы могут обладать двумя устойчивыми стационарными состояниями и способны к скачкообразным переходам между этими состояниями при изменении управляющего параметра α вследствие скачкообразного изменения потенциальной функции $d_x P = dD$. То есть такие системы обладают «триггерными» свойствами.



Рис. 3.4. Пример системы с S-образными характеристиками, способной к «триггерному» переключению в координатах: $a - v_{\Sigma} - A_{r\Sigma}$; $\delta - v_{\Sigma} - x$. Кривые a и δ построены при пробегании параметром \overline{X} всей области возможных значений и соответствуют разным значениям управляющего параметра α

Пусть в такой системе имеется только одна независимая переменная х. При этом применение эволюционного критерия d_x**P** < 0 возможно в форме полного дифференциала (3.18)

$$dD = d_x \mathbf{P} = v_{\Sigma} dA_{r\Sigma},$$

где v_Σ = $\frac{dD}{dA_{r_{\Sigma}}}$ – скорость брутто-процесса, $A_{r_{\Sigma}}$ – его сродство,

причем эти параметры взаимосвязаны вследствие зависимости от общей переменной х, например концентрации промежуточного реагента-интермедиата (см. § 3.2). Пусть скорости изменения параметра х в системе соответствует исходное дифференциальное уравнение общего вида

$$v_{x} = dx/dt = v_{x}(x, A_{r\Sigma}, \alpha), \qquad (3.25)$$

где α – управляющий параметр. Стационарные значения $\overline{x} = \overline{x}(A_{rs}, \alpha)$ находят из уравнения

$$v_x(x, A_{r\Sigma}, \alpha) = 0.$$

Если при заданном значении управляющего параметра α стационарная скорость брутто-процесса во всей области изменения параметра x̄ оказывается симбатной параметру A_r (кривая *a* на рис. 3.4), то значение d_x *P* оказывается положительным. Это означает устойчивый характер рассматриваемого состояния для всех \overline{x} .

При изменении параметра α на определенном отрезке значений \overline{x} стационарное значение v_{Σ} перестает быть симбатным значению $A_{r\Sigma}$ (часть кривой δ между точками x_1 и x_2 или A_1 и A_2 на рис. 3.4). Если при этом точке A_1 соответствует значение x_1 , а точке A_2 – значение x_2 , то на интервале \overline{x} от x_1 до x_2 при v_{Σ} , находящемся на «антибатном» участке кривой δ , система перестает быть устойчивой. В то же время при $\overline{x} < x_1$ для верхней части кривой δ рис. 3.4 и $\overline{x} > x_2$, – для нижней стационарное состояние является устойчивым. Это означает, что при значениях сродства брутто-процесса $A_2 < A_{r\Sigma} < A_1$ система имеет множественность устойчивых стационарных состояний (в данном конкретном случае их два).

Для кривой б на рис. 3.4 в точках A_1 и A_2 значение производной $dv_{\Sigma}/dA_{r\Sigma}$ обращается в бесконечность. Следовательно, при гладкой зависимости $\overline{x} = \overline{x}(A_{r\Sigma}, \alpha)$ в бесконечность должна обращаться и производная $dv_{\Sigma}/dA_{r\Sigma}$ в точках x_1 и x_2 .

Изменения х происходят в открытой системе. Поэтому в правой части уравнения (3.25) должны существовать члены, описывающие приток исходного реагента R из внешней среды (реакция 1)

$\mathsf{R} \to \mathsf{X}$

и отток конечного продукта превращения Р во внешнюю среду (реакция 2)

$X \rightarrow P$.

Во многих случаях общая скорость процесса v_{Σ} может быть определена как разность скоростей притока (v_1) и оттока (v_2) упомянутых реагентов:

$$v_x = v_x(x, \alpha) = v_1(x, \alpha) - v_2(x, \alpha).$$

Если во внешней среде концентрация исходного реагента R и концентрация конечного продукта превращения P, выходящего из системы, остаются постоянными, то сродство химических реакций обмена с внешней средой выразится как

$$A_{r1} = -\Delta_r G_1^o + RT \ln([R] / x)$$

для поступления исходного реагента со скоростью v₁(x, α) и

$$A_{r2} = -\Delta_r G_2^o + RT \ln(x / [P])$$

для оттока продукта реакции со скоростью $v_2(x,\alpha)$. Здесь $\Delta_r G_1^o$ и $\Delta_r G_2^o$ – стандартные значения потенциала Гиббса для реакций 1 и 2.

При этом

$$dA_{r1} = -RT\frac{dx}{x}; \quad dA_{r2} = RT\frac{dx}{x}$$

Тогда общее изменение кинетического потенциала dD примет вид

$$dD = v_1(x,\alpha) dA_{r1} - v_2(x,\alpha) dA_{r2},$$

с учетом соотношений для dA_i

$$\begin{split} dD &= -RTv_1(x,\alpha)\frac{dx}{x} + RTv_2(x,\alpha)\frac{dx}{x} = -RTv_x(x,\alpha)\frac{dx}{x},\\ dD / dx &= -RTv_x(x,\alpha) / x. \end{split}$$

Найдем значение потенциала D в стационарных точках, расположенных на разных ветвях S-образной кривой стационарных состояний. При этом вторая производная d^2D / dx^2 в некоторой стационарной точке $\overline{x} = \overline{x}(\alpha)$ определяется выражением

$$d^{2}D / dx^{2} = -RT \left[\frac{dv_{x}(x,\alpha)}{dx} / x - v_{x}(x,\alpha) / x^{2}\right]_{\bar{x}(\alpha)}.$$
 (3.26)

Так как в точке $\overline{x}(\alpha)$ в связи с условием стационарности $v_x(\overline{x}, \alpha) = 0$, а $x(\alpha) > 0$ по смыслу задачи, то знак второй производной d^2D / dx^2 противоположен знаку производной $d_x(x, \alpha) / dx$ в стационарной точке $\overline{x}(\alpha)$. Согласно эволюционному термодинамическому критерию (3.19), в стационарном состоянии потенциальная функция D(x) принимает минимальное значение, при этом в устойчивом стационарном состоянии ее вторая производная положительна. Поэтому, если знак первой производной правой части (3.26) в стационарной точке **отрицателен**, то согласно указанному математическому критерию это означает **устойчивость** стационарного состояния. Такая устойчивость имеет место для любой точки кривой *a*, а также для верхней (при $x < x_2$) и нижней (при $x > x_1$) ветвей кривой *б* на рис. 3.4. В неустойчивых стационарных состояниях потенциал D в точке $\overline{X}(\alpha)$ принимает минимальное значение, но его вторая производная отрицательна, так как знак первой производной dv_x(x, α) / dx в этой точке **положителен**. Этому соответствует центральная часть ($x_1 < x < x_2$) кривой *б* на рис. 3.4.

Во всех точках верхней и нижней ветвей S-образной кривой б значения производных правых частей соответствующих дифференциальных уравнений отрицательны, а для промежуточного участка положительны. Таким образом, термодинамические критерии устойчивости стационарного состояния совпадают с соответствующими математическими признаками. При этом значению управляющего параметра α , для которого характерна кривая *а* на рис. 3.4, отвечает только одно устойчивое стационарное состояние, а значению α , описывающему кривую *б*, – два (верхняя I и нижняя II ветви кривой *б*). Очевидно, что при этом можно найти и бифуркационное значение параметра α^* , при котором трансформация вида S-образной кривой v(A, α) из вида *а* в вид *б* впервые даст значение dv_x(\overline{x}, α^*)/dA_{rx} = ∞ или dv_x(\overline{x}, α^*)/d $\overline{x} = \infty$.

Качественный вид типичной фазовой диаграммы стационарного значения некоторого внутреннего параметра «триггерной» системы приведен на рис. 3.5.



Рис. 3.5. Типичная фазовая диаграмма стационарного значения некоторого внутреннего параметра «триггерной» системы с двумя устойчивыми стационарными состояниями (ср. с рис. 3.2)

С термодинамической точки зрения значение функционала диссипации энергии *P* (или положительно определенной функции Ляпунова Ф) в устойчивых стационарных точках имеет локальные минимумы, а скачкообразные самопроизвольные переходы в системе между устойчивыми стационарными состояниями возможны в том случае, когда два состояния обладают одинаковыми «входными» параметрами, например обеспечивающим процесс и задаваемым «извне» общим сродством А_{гг}. Можно считать поэтому, что эти переходы связаны с преодолением некоторого «потенциального» барьера, как схематически показано на рис. 3.8.

3.5.4. Устойчивость кинетических схем по Ляпунову

Рассмотрим алгоритм анализа кинетических систем на устойчивость в общем случае, когда число внутренних переменных более одного. Пусть система включает **два** «внутренних» параметра у и z, эволюция которых описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dy/dt = P(\overline{y} + y; \overline{z} + z, \alpha)}{dz/dt = Q(\overline{y} + y; \overline{z} + z, \alpha)}.$$
(3.27)

Здесь \overline{y} и \overline{z} – исходное стационарное положение системы, а β – некоторый **внешний «управляющий» параметр** (например, сродство, температура, общее давление и т. п.), характеризующий удаленность точки ($\overline{y}, \overline{z}$) от положения равновесия.

Эволюцию данной модели («фазовые траектории») вблизи стационарного состояния при выводе системы из этого со-

стояния можно найти, линеаризуя уравнение (3.27) по малым параметрам у и z в систему **характеристических уравнений**

$$dy / dt = ay + bz,$$

 $dz / dt = cy + dz,$

где $a = \frac{\partial P}{\partial y}\Big|_{\overline{y},\overline{z}}$, $b = \frac{\partial P}{\partial z}\Big|_{\overline{y},\overline{z}}$, $c = \frac{\partial Q}{\partial y}\Big|_{\overline{y},\overline{z}}$, $d = \frac{\partial Q}{\partial z}\Big|_{\overline{y},\overline{z}}$. Управляющий

параметр β влияет на значение параметров a, b, c и d и может менять их.

Общее решение обсуждаемой системы уравнений можно записать в виде

$$\begin{pmatrix} \mathbf{y} \\ \mathbf{z} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{y}_1 \\ \mathbf{z}_1 \end{pmatrix} \mathbf{e}^{\lambda_1 t} + \begin{pmatrix} \mathbf{y}_2 \\ \mathbf{z}_2 \end{pmatrix} \mathbf{e}^{\lambda_2 t} \,.$$

Здесь (y_i, z_i) — собственные векторы для данной системы уравнений, а λ_1 и λ_2 являются характеристическими числами «векового» уравнения

$$\begin{vmatrix} \mathbf{a} - \lambda & \mathbf{b} \\ \mathbf{c} & \mathbf{d} - \lambda \end{vmatrix} = \mathbf{0}$$
.

Очевидно, что

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[(a+d) \pm \sqrt{(a+d)^2 - 4(ad-bc)} \right] \equiv \frac{1}{2} \left[-\gamma \pm \sqrt{\gamma^2 - 4\Delta} \right],$$

где $\gamma = -(a + d)$, $\Delta = ad - bc$.

Устойчивые решения характеризуются возвращением решения в исходную стационарную точку с течением времени. Тип устойчивости решения зависит от величины характеристических чисел и рассмотрен на диаграмме (рис. 3.6), представленной в координатах γ , Δ . На диаграмме помечены пять областей I–V, которые характеризуются разными типами устойчивости решения.



Рис. 3.6. Диаграмма типов устойчивости особых точек системы линейных дифференциальных уравнений dy/dt = ay + bz; dz/dt = cy + dz (по М. Ф. Ля-пунову)

Пусть λ_r – **действительная**, а λ_i – **мнимая** части характеристического числа. **Устойчивые** точки характеризуются отрицательной действительной частью чисел λ ($\lambda_r < 0$) и располагаются в областях I и II ($\gamma > 0$, $\Delta > 0$), которые разделены параболой $\gamma^2 / 4 = \Delta$. Для точек в области I, кроме того, $\gamma^2 - 4\Delta > 0$ и, следовательно, $\lambda_i = 0$. Поэтому при небольшом начальном отклонении от исходной точки система неизбежно вернется (проэволюционирует) в эту же точку по кривым, схематически помеченным на рис. 3.6. По определению, предложенному М. Ф. Ляпуновым, область I соответствует устойчивым узлам.

В области II $\gamma^2/4 < \Delta$ и поэтому $\lambda_i \neq 0$. Эта область соответствует **устойчивым фокусам**, так как эволюция системы в исходную точку описывается спиральной кривой.

Неустойчивые фокусы и **узлы** расположены соответственно в областях III и IV ($\lambda_r > 0$) и также разделены кривой $\gamma^2 / 4 = \Delta$. На оси $\gamma = 0$ расположены точки типа **центр**, для которых $\lambda_r = 0$, $\lambda_i \neq 0$ и $\lambda_{1,2} = \pm i\lambda$.

Область V соответствует особым неустойчивым точкам типа седло. Здесь $\lambda_i = 0$, а λ_r имеют разные знаки ($\lambda_1 > 0$, $\lambda_2 < 0$).

Положение точки устойчивого термодинамического равновесия системы всегда находится в области І. Изменение параметра α может изменить величины коэффициентов характеристического уравнения, описывающего поведение системы после ее вывода из равновесия, и, следовательно, величин λ_1 и λ_2 (см. рис. 3.6). Такое изменение может привести не только к изменению координат особой точки **«устойчивый узел»**, но и к **изменению самого типа устойчивости** стационарного состояния, если при этом система покинет область I устойчивых узлов.

Отметим, что, как следует из приведенного выше, в качестве **необходимого** (но далеко не достаточного) условия для возникновения осцилляций в эволюции концентрации интермедиатов (т. е. мнимой части в показателе экспоненты) кроме необходимых условий для возникновения неустойчивости стационарного состояния **необходимо** также наличие **не менее чем двух интермедиатов**.

Сходный анализ можно провести и для систем с более чем двумя независимыми переменными. При этом используется аналогичная классификация устойчивости точек фазовой диаграммы исходя из значения характеристических решений соответствующего векового уравнения. Положения устойчивых и «притягивающих» к себе состояний динамической системы в последнее время нередко принято называть «аттракторами».

Переходы между областями I–V устойчивости особых точек можно соотнести с изменением значения управляющего параметра α. На типичной диаграмме рис. 3.7 по оси ординат отложены значения координат стационарной точки x, а по оси абсцисс – значения управляющего параметра α, отражающего степень удаленности системы от исходного равновесия.



Рис. 3.7. Типичная диаграмма зависимости стационарного значения некоторого внутреннего параметра $\overline{\mathbf{x}}$ (например, концентрации или термодинамического напора интермедиата) (*a*) и соответствующего изменения скорости диссипации энергии $\boldsymbol{P}(\boldsymbol{6})$ от управляющего параметра α при отклонении от точки $\mathbf{x}(\alpha_0)$ исходного устойчивого стационарного состояния и при переходе точки бифуркации α^* : 1 – «термодинамическая» ветвь, 2 – «нетермодинамическая» ветвь

Пусть при удалении от равновесия а увеличивается. Допустим, что исходно $\alpha = \alpha_0$ соответствует стационарной точке «устойчивый узел» системы (3.27) (область І на рис. 3.6). При увеличении α мы проходим по некоторой ветви стационарных состояний $\overline{\mathbf{x}} = \overline{\mathbf{x}} (\alpha)$. Эта ветвь состояний устойчива, т. е. она будет включать устойчивые стационарные точки до тех пор (участок 1 кривой), пока α не достигнет бифуркационного значения α^* . При значении $\alpha = \alpha^*$ система теряет устойчивость (например, за счет того, что функционал Ляпунова перестает быть положительно определенным). На рис. 3.6 при непрерывном изменении характеристических параметров это означает переход системы из области устойчивых узлов І в одну из областей (II или V), характеризующуюся иными свойствами по отношению к устойчивости. При дальнейшем увеличении а движение пойдет вдоль «нетермодинамической» ветви (участок 2 кривой $\bar{x}(\alpha)$), где также возможны переходы между областями неустойчивости. Критический момент в изменении свойства системы достигается при бифуркационном значении $\alpha = \alpha^*$, когда система теряет устойчивость. Существенно, что скорость диссипации энергии *Р* при переходе в новое устойчивое состояние также скачкообразно изменяется (см. рис. 3.7, б); обычно при переходе на нетермодинамическую ветвь решения значение **Р** увеличивается.

Стационарные состояния, расположенные на участке 1 кривой рис. 3.7, при малых отклонениях α от α_o устойчивы в силу теоремы о минимуме скорости производства энтропии в таких состояниях. При дальнейшем удалении от точки равновесия $\alpha = \alpha_o$ мы можем выйти за пределы применимости линейной термодинамики, оставаясь тем не менее на «термодинамической» ветви, описываемой, например, «функционалом стационарного состояния» типа положительно определенной функции Ляпунова (см. § 3.3). При этом для термодинамического анализа устойчивости состояния необходимо использовать критерий устойчивости стационарных состояний (3.19) по положительному характеру избыточной диссипации энергии δP при возможной флуктуации в системе. Согласно этому критерию, все состояния на термодинамическом участке 1 кривой $\overline{x}(\alpha)$ до точки бифуркации α^* ($\alpha_o < \alpha < \alpha^*$) устойчивы:

$$\delta \boldsymbol{P} > 0 . \tag{3.28}$$

Потеря устойчивости и переход на так называемую «нетермодинамическую» (т. е. описываемую уже детерминистическими кинетическими или иными динамическими уравнениями) ветвь происходит при $\alpha = \alpha^*$, если, например, при $\alpha > \alpha^*$ избыточная диссипация энергии для «термодинамической» ветви становится отрицательной:

$$\delta \boldsymbol{P} < 0. \tag{3.29}$$

Точка бифуркации $\alpha = \alpha^*$ соответствует термодинамическому порогу появления неустойчивостей. В этой точке система находится на границе устойчивости, а величина избыточной диссипации энергии обращается в нуль:

$\delta \mathbf{P} = \mathbf{0}$.

На «нетермодинамической» ветви в области неустойчивых стационарных состояний свойства системы зависят от конкретного вида дифференциальных уравнений, описывающих ее поведение при значениях параметров за точкой бифуркации. Например, система может вести себя как «химическая машина» с четко детерминированным начальными условиями поведением; однако это поведение может соответствовать и «хаосу», при котором малейшие флуктуации вызывают сильные и нерегулярные изменения состояния системы.

Возникающая неустойчивость обязана своим появлением и развитием термодинамической флуктуации (3.29). Такая флуктуация может оказаться причиной распада системы (см., например, область V «неустойчивых седел» на рис. 3.6). Однако возможны случаи, когда появление неустойчивости приводит к появлению нового состояния системы, которое стабилизируется во времени и пространстве. Примером этого может служить образование «предельного (ограниченного) цикла» в системе, обладающей особой точкой типа «неустойчивый фокус». Орбитальная устойчивость такой системы и означает существование стабилизированного во времени определенного типа изменения термодинамических параметров (например, концентрации реагентов), поддержание которого достигается за счет непрерывного обмена с окружающей средой энергией и веществом (см. пример схемы Лотки-Вольтера в подразд. 3.5.5.).

Изменение свойств состояния системы при переходе через точку бифуркации происходят скачкообразно и их называют иногда кинетическими фазовыми переходами.

При изменении параметра α для системы с двумя независимыми переменными, исходно находившейся в области I устойчивых узлов (см. рис. 3.6), возможны два типа переходов: (1) с полной потерей устойчивости при переходе в область седел V, когда на границе устойчивости один из действительных корней обращается в нуль; (2) с возникновением осциллирующих решений при переходе в область устойчивых фокусов II, где корни становятся комплексно сопряженными числами. Ясно, что переход I \rightarrow V с потерей общей устойчивости $\lambda_2 < 0, \lambda_1 > 0$ должен сопровождаться нарушением «термодинамической» устойчивости стационарных состояний. Поэтому он может произойти за точкой бифуркации $\alpha = \alpha^*$ и быть сопряженным с переходом системы на «нетермодинамическую» ветвь. Наоборот, переход I \rightarrow II не приводит к потере устойчивости стационарных состояний, но сопряжен с нарушением условия монотонности (апериодичности) релаксационных процессов приближения системы к стационарному положению. Следовательно, при увеличении α переходы с нарушением условия апериодичности могут происходить при $\alpha < \alpha^*$ до достижения точки бифуркации α^* , т. е. совершаться на «термодинамической» ветви без нарушения критерия устойчивости (3.28). При дальнейшем увеличении α возможны потеря устойчивости в точке α^* и переход в область III неустойчивых фокусов.

Таким образом, при увеличении α может нарушаться либо условие апериодичности при сохранении общей стабильности, либо, наоборот, условие устойчивости стационарного состояния с переходом на «нетермодинамическую» ветвь.

B реальных системах. особенно гетерогенно-каталитических и биологических, реагенты часто распределяются в пространстве неоднородно, так что происходит одновременная диффузия веществ от одной точки к другой внутри системы, а колебания концентраций реагентов в нелинейных реакциях будут определенным образом распределены в пространстве. В результате возникает новая «диссипативная» структура с пространственно неоднородным распределением концентраций различных химически реакционноспособных компонентов. Это является следствием взаимодействия процесса диффузии, стремящейся привести состав системы к однородности, и локальных процессов изменений концентраций в ходе кинетических нелинейных реакций. Возникновению такой диссипативной структуры также предшествует нарушение условий термодинамической устойчивости вдали от равновесия в точке бифуркации α^* и переход в неустойчивое состояние на «нетермодинамическую» ветвь.



Рис. 3.8. Изменение значения функционала диссипации энергии *Р* (или Ф) при переходе между устойчивыми стационарными состояниями I и II на кривой б (см. также рис. 3.4)

Очевидно, что система не сможет самопроизвольно выйти из «локально» устойчивого стационарного состояния до тех пор, пока на нее не будет оказано внешнее воздействие в виде концентрированного подвода к системе (или отвода от системы) некоторой **мощности**, превышающей значение D_a . Кроме того, чтобы тепловое движение вещества не смогло привести к такому же следствию, необходимо выполнение условия $D_a >> RT_V$, где v – частота процесса, способного привести к выводу системы из устойчивого стационарного состояния.

3.5.5. Пример системы с устойчивой осцилляцией

Простейшим примером кинетической системы с устойчивой осцилляцией вокруг стационарного состояния, соответствующей ситуации «центр» по Ляпунову, является схема Лотки–Вольтера (3.17), рассмотренная в качестве примера 3 в подразд. 3.3.3.

Для этой схемы, включающей автокаталитическую стадию, существует единственное ненулевое стационарное решение

$$\begin{split} \widetilde{\mathbf{X}}_{\mathrm{o}} &= \varepsilon_{3} \ \big/ \ \varepsilon_{2} \ , \\ \widetilde{\mathbf{Y}}_{\mathrm{o}} &= \varepsilon_{1} \widetilde{\mathbf{R}} \ \big/ \ \varepsilon_{2} \ . \end{split}$$

Развитие малой флуктуации (x,y) вокруг стационарной точки ($\widetilde{X}_o, \widetilde{Y}_o$) описывается в термодинамической записи системой уравнений

$$\begin{split} \lambda_{x} \frac{d}{dt} x &= (\epsilon_{1}\widetilde{R} - \epsilon_{2}\widetilde{Y}_{o})x - \epsilon_{2}\widetilde{X}_{o} \cdot y = -\epsilon_{3}y, \\ \lambda_{y} \frac{d}{dt} y &= \epsilon_{2}\widetilde{Y}_{o} \cdot x + (\epsilon_{2}\widetilde{X}_{o} - \epsilon_{3})\delta y = \epsilon_{3}\widetilde{Y}_{o} \cdot x, \end{split}$$

где $\lambda_{x} = \exp\left(-\mu_{X}^{o} / RT\right), \ \lambda_{y} = \exp\left(-\mu_{Y}^{o} / RT\right).$

Как было показано при рассмотрении примера 3 в подразд. 3.3.3, решение этой системы уравнений можно представить в виде

$$\left(\frac{\mathbf{x}}{\mathbf{y}}\right) = \left(-\right) \mathbf{e}^{\lambda_1 t} + \left(-\right) \mathbf{e}^{\lambda_2 t},$$

где λ₁ и λ₂ – корни векового уравнения

$$\begin{vmatrix} 0 - \lambda & -\epsilon_3 \\ \epsilon_3 \widetilde{Y}_o & 0 - \lambda \end{vmatrix} = 0 .$$

Из последнего уравнения находим

$$\lambda_{1,2} = \pm i\epsilon_3 \sqrt{\widetilde{Y}_o} = \pm i\epsilon_3 \sqrt{\frac{\epsilon_1 \widetilde{R}}{\epsilon_2}} \; . \label{eq:lambda_1,2}$$

Это соответствует решению, в котором химические потенциалы (концентрации) X и Y осциллируют вокруг стационарного состояния (\tilde{X}_o, \tilde{Y}_o) с частотой $\omega = \varepsilon_3 \sqrt{\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \tilde{R}}$ (см. рис. 3.9).

Управляющим параметром здесь является термодинамический напор (концентрация) исходного субстрата $\widetilde{\mathsf{R}}$.



Рис. 3.9. Фазовая диаграмма превращений интермедиатов X и Y в схеме Лотки–Вальтера (3.17)

Найденное незатухающее термодинамическое решение можно рассматривать как возникновение временной диссипативной системы.

§ 3.6. Физико-химические проявления диссипативных структур

3.6.1. Пространственные диссипативные структуры. Ячейки Бенара

Простейшие пространственные диссипативные структуры были описаны Бенаром этим исследователем еще в 1900 г. Если горизонтальный слой жидкости подогреть снизу, то между нижней и верхней поверхностями возникает разность температур $\Delta T = T_2 - T_1 > 0$ (рис. 3.10, *a*). При разности температур ΔT менее некоторого критического значения $\Delta T_{\rm kp}$ подводимое снизу тепло распространяется вверх путем теплопроводности и жидкость остается неподвижной. Однако при разности начинается конвекция: холодная жидкость опускается вниз, а нагретая поднимается вверх. Распределение этих двух противоположно направленных потоков оказывается самоорганизованным (см. рис. 3.10, *a*), в результате чего возникает система правильных шестиугольных ячеек (рис. 3.10, *б*).



Рис. 3.10. «Ячейки Бенара» в плоском сосуде с жидкостью: *а* – схема возникновения ячеек за счет самоорганизации конвекции подогреваемой жидкости; *б* – вид на эти ячейки сверху

По краям каждой такой ячейки жидкость опускается вниз, а в центре поднимается вверх. Качественная зависимость полного теплового потока J_Q в единицу времени от нижней поверхности к верхней от разности температур ΔT изображена на рис. 3.11. При $\Delta T > \Delta T_{\rm kp}$ состояние неподвижной теплопроводящей жидкости становится неустойчивым (пунктирная линия на рис. 3.11) и вместо него наступает новый устойчивый режим в виде конвекционных ячеек Бенара. Обусловлено это тем, что при большой разности температур покоящаяся жидкость уже не обеспечивает перенос возросшего количества теплоты и поэтому вынужденно устанавливается новый конвекционный режим, обеспечивающий перенос теплоты в необходимом количестве за счет **упорядоченного** движения жидкости.



Рис. 3.11. Зависимость общего потока теплоты $J_{\rm Q},$ передаваемого вертикально в системе, изображенной на рис. 3.10, от разности температур ΔT нижнего и верхнего слоев жидкости

Очевидно, что перенос теплоты является здесь сопрягающим процессом по отношению к установлению сопряженного конвективного процесса. При этом роль управляющего параметра α здесь играет разность температур ΔT ; точка $\Delta T_{\text{кр}}$ соответствует точке бифуркации.

При переходе от докритического к надкритическому режиму спонтанно меняется симметрия системы, что аналогично термодинамическим фазовым переходам. Именно поэтому переходы с образованием пространственных диссипативных структур в неравновесных системах иногда называют кинетическими фазовыми переходами.

Диссипативные структуры возникают лишь в сильнонеравновесных системах, состояние которых описывается нелинейными уравнениями для макроскопических величин. Для описания возникновения ячеек Бенара в жидкости используют нелинейные дифференциальные уравнения гидродинамики с анализом неустойчивости решений этих уравнений по Ляпунову. Показано, что при $\Delta T \ge \Delta T_{kp}$ решение уравнений гидродинамики, соответствующее покоящейся жидкости и обычной теплопередаче, становится неустойчивым и жидкость переходит в новый устойчивый конвекционный режим.

Классическим примером пространственных диссипативных структур является так называемая решетка вакансионных пор, экспериментально обнаруженная Дж. Эвансом в 1970 г. при исследовании микроструктуры молибдена, облученного ионами азота. Известно, что облучение металла ионизирующими частицами (нейтронами, быстрыми ионами) приводит к образованию кристаллической решетке точечных в дефектов – вакансий и межузельных атомов. При повышении температуры эти вакансии, перемещаясь внутри кристалла, образуют сложные кластеры дефектов в виде сферических вакансионных пор и плоских дислокационных петель. Обычно такие кластеры образуют пространственно однородную систему. Однако при определенных условиях облучения вакансионные поры располагаются упорядоченно в виде правильных «сверхрешеток», тип которых совпадает с типом кристаллической решетки металла, но имеющих период, в сотни раз превышающий период последней решетки. Образование таких упорядоченных структур вакансионных пор вызвано нелинейным динамическим взаимодействием точечных дефектов с мелкими вакансионными кластерами и диффузионным взаимодействием между порами.

Сходное пространственное структурирование наблюдают в запыленной плазме, когда сильно ионизированные твердые наночастицы образуют устойчивую и «висящую» в пространстве объемную решетку типа кристаллической.

Полагают, что к числу пространственных диссипативных структур принадлежат также рукава спиральных галактик, кольца Сатурна и других больших планет Солнечной системы. На ранних стадиях формирования солнечной системы именно из таких рукавов исходного газопылевого облака сконденсировались планеты, в том числе Земля. Образование таких структур (у Сатурна более 90 колец, различаемых современной аппаратурой) обусловлено гравитационной неравновесностью состояния вращающегося вокруг планеты дисперсного вещества и притяжением его к центральному массивному телу при наличии взаимодействия отдельных частиц вещества между собой.

Для высокоорганизованных живых систем типичный пример временной диссипативной структуры представляет явление сердцебиения.

Образование диссипативных структур в последние годы многократно наблюдали и в химии («осциллирующие реакции»), особенно в катализе при исследовании состояния катализаторов в сильно неравновесных процессах методами *in situ*, позволяющими наблюдать за состоянием катализатора непосредственно в ходе реакции. Типичными и легко распознающимися примерами этих структур являются временные и пространственно-временные диссипативные структуры, такие как изотермические осцилляции скорости каталитической реакции и образование химических волн. Оба типа структур наблюдаются как для гетерогенных, так и для гомогенных каталитических систем. Устойчивые во времени пространственные диссипативные структуры для катализа известны пока намного меньше в связи с трудностями их экспериментальной дискриминации на фоне «равновесной» реконструкции поверхности катализатора под действием реакционной среды.

3.6.2. Неравновесное состояние функционирующего катализатора

Явление катализа основано на возможности образования промежуточных соединений активного вещества катализатора с реагентами катализируемой реакции. Вследствие этого состояние активного вещества катализатора неизбежно контролируется взаимодействиями с реакционной средой и претерпевает определенные изменения. Для гетерогенных катализаторов такие изменения обычно называют реконструкцией поверхности катализатора, которая может быть значительной. Например, гладкая поверхность благородных металлов под воздействием больших давлений СО может «фасетироваться», образуя достаточно регулярную поверхностную шероховатость надмолекулярного размера. Для медьсодержаших оксидных катализаторов в присутствии водорода известны случаи обратимой миграции ионов меди из объема оксидной фазы с образованием наночастиц металлических меди на поверхности и т. д.

Следствие явления неизбежной адаптации катализатора к реакционной среде было сформулировано Г. К. Боресковым в виде особого правила, согласно которому в стационарных условиях удельная каталитическая активность гетерогенного катализатора (т. е. скорость каталитической реакции, отнесенная к единице доступной поверхности каталитически активной фазы) является для заданной температуры и состава реакционной среды величиной примерно постоянной и зависящей только от химического состава активной фазы (1947 г.).

С точки зрения неравновесной термодинамики существенно, что обычно катализатор функционирует при больших значениях сродства для катализируемого процесса (A₁₂ > RT), т. е. **вдали** от термодинамического равновесия. Поэтому ниже будут отмечены некоторые явления, являющиеся следствием не равновесной реконструкции катализатора, к числу которых относятся приведенные выше примеры «фасетирования» поверхности и миграции ионов меди, а сопряженности процессов с участием вещества катализатора и сопрягающей катализируемой реакции.

3.6.3. Особенности устойчивых неравновесных состояний функционирующего катализатора

Наиболее ярко явления неравновесной реконструкции катализаторов проявляются при неустойчивости стационарных состояний катализатора вдали от термодинамического равновесия и приводят, как указано выше, к легко распознаваемым явлениям типа осцилляции скорости химических реакций и возникновения химических волн.

Однако и в условиях существенной удаленности от термодинамического равновесия может наблюдаться устойчивость стационарного состояния катализатора, которая является, например, следствием существования положительно определенной функции Ляпунова Ф (см. § 3.3). В частности, **всегда устойчивыми** являются стационарные состояния каталитических систем с произвольным набором мономолекулярных превращений промежуточных комплексов «реагент–активный центр катализатора» или с любым иным набором превращений этих комплексов, линейным по концентрации (термодинамическому напору) интермедиатов.

Экспериментально регистрируемые проявления неравновесности устойчивого состояния катализатора вследствие воздействия термодинамических сил, действующих в неравновесной системе, обычно менее ярки, чем проявления неустойчивых состояний с образованием диссипативных структур. Наиболее известны такие проявления устойчивого состояния для гомогенных каталитических систем. Это выражается в том, что стационарные концентрации интермедиатов каталитических реакций в ходе каталитического процесса могут существенно отличаться от таковых в равновесной системе. В более общем случае, в том числе в гетерогенных системах, проявлением неравновесности устойчивого стационарного состояния катализатора могут быть:

a) отличие температуры активного компонента катализатора от температуры окружающей среды;

б) уменьшение стационарного значения химического потенциала (концентраций) наиболее активных форм реакционного центра катализатора (включая промежуточные комплексы «реагент–реакционный центр») и возрастание химических потенциалов (концентраций) менее активных форм по сравнению с их химическими потенциалами (концентрациями) в условиях термодинамического равновесия реакционной среды;

в) «неравновесная» обратимая реконструкция поверхности или объема активного компонента катализатора;

г) изменение температуры фазовых переходов активного компонента катализатора по сравнению с температурой соответствующих переходов в термодинамически равновесных условиях, т. е. смещения положения кривых сосуществования различных фаз активного компонента катализатора по сравнению с равновесными p-T-диаграммами;

д) возможность возникновения метастабильных состояний активного вещества катализатора, в том числе в виде пространственных диссипативных структур, на поверхности или в объеме активного компонента катализатора.

Рассмотрим некоторые конкретные примеры.

1. Наиболее характерным примером неравновесности гетерогенного катализатора является существенное отличие реальной температуры активного компонента катализатора от температуры окружающей среды или объема гранулы катализатора, возникающее за счет конечной скорости теплообмена реакционного центра, диссипирующего большое количество энергии, с окружающей средой. Для сильно экзотермических реакций данное отличие можно экспериментально зафиксировать, например, по «аномально» большому увеличению параметра кристаллографической решетки активного компонента катализатора в момент протекания реакции по сравнению с увеличением в реакционно-инертной среде. На рис. 3.12 представлены экспериментальные данные для высокоэкзотермической реакции метанирования синтез-газа

 $3 H_2 + CO \longrightarrow CH_4 + H_2O$

на катализаторе Ni / SiO₂.



Рис. 3.12. Температурная зависимость параметра кристаллической решетки наночастиц Ni в катализаторе Ni/SiO₂ в среде одного газа H₂ и в реакционной смеси H₂ + CO. По шкале абсцисс приведена температура гранул катализатора, измеряемая термопарой (по работе Л. М. Плясова и др.; ДАН, 2003)

2. Примером проявления устойчивой неравновесности активного компонента катализаторов может служить аномально низкое температурное плавление металлических частиц, наблюдаемое в ходе катализируемого ими процесса графитизации аморфного углерода

$$C_{(amop\phi H)} \xrightarrow{} Fe.Ni.Co \rightarrow C_{(rpa\phi u\tau)}$$

Данный брутто-процесс характеризуется сродством $A_{r\Sigma} = -\Delta_r G \approx 12$ кДж / моль, что намного превышает значение RT при температурах ниже 1000 К, и протекает через промежуточное растворение углерода в металлической наночастице катализатора (рис. 3.13, б).



Рис. 3.13. Микрография (*a*) и схема (б) каталитической графитизации аморфного углерода в присутствии наночастицы металла. Стрелка вверху указывает направление движения флуидизированной частицы

В ходе графитизации стационарный химический потенциал μ_{C} углерода, растворенного в металле, с необходимостью должен подчиняться условию

 $\mu_{C(аморфн)} > \mu_{C(раствор)} > \mu_{C(графит)}.$

Поэтому стационарная концентрация углерода в металле оказывается намного выше концентрации углерода в эвтектическом растворе, характерном для равновесия

Очевидно, что упомянутая эвтектика означает установление термодинамического равновесия раствора с графитом, а не более энергонасыщенными формами углерода, например обсуждаемым аморфным углеродом.

В случае, когда скорость-лимитирующей стадией процесса каталитической графитизации является образование частичек графита из углерода, растворенного в металле, можно полагать, что

$$\mu_{C(\text{раствор})} \approx \mu_{C(\text{аморфн})}.$$

При этом мольная доля х растворенного углерода в металле может быть оценена как

$$\mathbf{x}_{\text{аморфн}} \approx \mathbf{x}_{\text{графит}} \exp(-\Delta_{r} \mathbf{G} / \mathbf{RT}).$$

Она является более высокой, чем в равновесии эвтектического раствора с графитом.

Действительно, при температурах T \leq 1000 K $\frac{\Delta_r G}{RT} \approx \frac{12000}{8,3 \cdot 1000} \approx 1,4$. Это соответствует примерно **четырех**-

кратному пересыщению металла углеродом по сравнению с равновесием раствор–графит. Расчет температуры плавления такого пересыщенного, но динамически устойчивого раствора по уравнению Шрёдера показывает, что эта температура оказывается на 500–900 К (!) ниже, чем для соответствующих равновесных эвтектик каталитически активных металлов (рис. 3.14).



Рис. 3.14. Сильно упрощенная диаграмма плавления для системы Fe–C при образовании метастабильной фазы в ходе каталитической графитизации аморфного углерода. Fe₃C («цементит») и Fe₂C означают стехиометрические карбиды железа. *A* – точка эвтектики (T = 1420 K, x = 0,173), *B* – пересыщенное стацио-

нарное состояние (920 К)

Явление аномально низкотемпературного плавления каталитически активного металла легко регистрируется экспериментально, например прямыми методами электронной микроскопии *in situ* (рис. 3.15; табл. 3.1).


Рис. 3.15. Электронная микроскопия *in situ* видеофильма о миграции флуидизированных Fe–C-частиц в слое аморфного углерода при 650 °C

Таблица 3.1

Температуры (°С) плавления чистых металлов и их эвтектических смесей с углеродом, а также температуры плавления стационарных метастабильных состояний катализатора в ходе графитизации аморфного углерода

Металл	Чистый	Эвтектическая смесь с углеродом	Стационарное состояние
Fe	1539	1147	640
Со	1493	1320	600
Ni	1453	1318	670

Есть основания полагать, что сходное явление ожижения (флуидизации) наночастиц каталитически активных металлов может происходить и в ряде других каталитических процессов, сопровождающихся образованием графитизированного углерода. Такими процессами являются, например, каталитический пиролиз метана

 $CH_4 \rightarrow C + 2 \; H_2 \uparrow$

при температурах 800-850 К, а также диспропорционирование моноксида углерода

$$2 \text{ CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$$

при температурах ниже 800 К. Из-за флуидизации активного компонента он практически не «отравляется» путем «зачехления» образуемым графитом, следствием чего является образование длинных нитевидных («филаментарных») графитоподобных структур (рис. 3.16). Существенно, что диаметр образующихся нитевидных структур и температура начала их образования хорошо согласуются с изложенной моделью флуидизации активного компонента.



Рис. 3.16. Микрографии нитевидного (в виде нанотрубок) углерода, образуемого в ходе диспропорционирования СО малыми (диаметром менее 25 нм) частицами кобальта. Внешний диаметр образуемых нитей соответствует диаметру исходной частицы Со[°], толщина стенки графитовой нанотрубки – 3–5 нм (см.: Хасин А. А. и др., Кинет. и катализ, 1998)



Рис. 3.17. Наблюдение регулярных слоев внутри кобальтовой частицы диаметром более 20 нм после воздействия на нее CO с давлением 1 бар при температуре 700 К. Светлые зоны – тонкие (толщиной около пяти атомов) слои кобальта в гексагональной модификации, темные – тонкие слои кобальта в кубической модификации (см.: Хасин А. А. и др., Кинет. и катализ, 1998)

3. Для кобальтовых катализаторов диспропорционирования СО после протекания этой реакции регистрируется возникновение внутри активной металлической частицы упорядоченных метастабильных структур, являющихся, вероятно, аналогом пространственных диссипативных структур (рис. 3.17). Эти структуры представляют собой чередование тонких (толщиной около пяти атомов) слоев кобальта различной кристаллографической модификации. Следует отметить, что возникновение таких структур для термодинамически равновесных состояний противоречит правилу фаз Гиббса для равновесий различных фаз твердого тела.

3.6.4. Временные и пространственно-временные диссипативные структуры в каталитических системах

Явление самоорганизации, наблюдаемое при неустойчивости стационарного состояния и приводящее к образованию пространственно-временных диссипативных временных и структур, может возникать только при наличии неустойчивых стационарных состояний брутто-реакций, нелинейных по отношению к интермедиатам, в которых, как было показано в § 3.5, участвуют не менее двух интермедиатов и хотя бы одна элементарная реакция является кинетически необратимой. Четкие минимально достаточные требования к схеме процесса, в котором возникают временные неустойчивости, пока не сформулированы. Однако во всех известных к настоящему времени примерах таких реакций скорость кинетически необратимой элементарной реакции на одной из промежуточных стадий как минимум квадратично зависит от концентраций интермедиатов.

Как уже отмечалось, в реакционной химической системе, в которой промежуточные компоненты-интермедиаты распределены только по независимым реакционным группам, всегда существует устойчивое стационарное состояние. Это состояние соответствует минимуму функционала Ф. Если условие независимости реакционных групп не выполняется, то реализуется «необходимое условие» возникновения осцилляций скорости реакций: один и тот же интермедиат (концентрация

которого не фиксирована внешними условиями) выполняет в схеме реакции две или более различные функции. В этом случае наиболее полным условием устойчивости стационарного состояния, если таковое, конечно, возможно при заданных внешних условиях, является кинетический критерий устойчивости, основанный на анализе малых отклонений от стационарного режима (см. § 3.5).

В соответствии с упомянутым критерием стационарное состояние будет устойчиво только в случае отрицательной определенности всех собственных значений матрицы М_{аβ} векового уравнения:

$$\mathsf{M}_{\alpha\beta} = \frac{\partial \left(\mathsf{d}[\mathsf{A}_{\alpha}] \, / \, \mathsf{d}t\right)}{\partial [\mathsf{A}_{\beta}]},$$

взятых для состояния, стационарного по концентрациям независимых интермедиатов. При использовании термодинамической записи независимыми переменными, описывающими развитие системы, являются термодинамические напоры \widetilde{n}_{α} интермедиатов. Поэтому для анализа критерия устойчивости в термодинамических переменных необходимо исследовать собственные значения матрицы $\widetilde{M}'_{\alpha\beta} = \frac{\partial (d\widetilde{n}_{\alpha}/dt)}{\partial\widetilde{n}_{\beta}}$. Однако на практике более удобным оказывается эквивалентное условие на матрицу $\widetilde{M}_{\alpha\beta} = \frac{\partial (d[A_{\alpha}]/dt)}{\partial\widetilde{n}_{\beta}}$. Эти матрицы связаны соотно-

шением

$$\widetilde{\mathbf{M}}_{\alpha\beta}^{\prime} = \widetilde{\mathbf{M}}_{\alpha\beta} \cdot \boldsymbol{\gamma}_{\alpha} \cdot \text{exp}\!\left(\frac{\boldsymbol{\mu}_{\alpha}^{\text{o}}}{\text{RT}}\right)$$

(см. подразд. 1.4.1 о взаимосвязи параметров [A_{α}], \tilde{n}_{α} и μ_{α}), причем отрицательная определенность собственных значений одной из матриц соответствует отрицательной определенности собственных значений другой матрицы. В явном виде элементы матрицы $\tilde{M}_{\alpha\beta}$ имеют вид

$$\widetilde{M}_{\alpha\beta} = \frac{\partial (d[A_{\alpha}] \, / \, dt)}{\partial \widetilde{n}_{\beta}} = \frac{1}{\widetilde{n}_{\beta}} \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \nu_{i\beta} (\nu_{j\alpha} - \nu_{i\alpha}) \widetilde{n}_{i} \ .$$

Анализ этого выражения показывает, что симметрия коэффициентов $\widetilde{M}_{\alpha\beta}$ относительно перестановки индексов α и β с необходимостью имеет место только в случае независимости напоров \widetilde{n}_i по «внутренним» параметрам – концентрации промежуточных компонентов-интермедиатов. Именно такие системы, как показано выше, всегда допускают построение функции Ляпунова, описывающей их эволюцию во всем диапазоне пригодности термодинамического подхода.

В настоящий момент известно уже достаточно большое количество примеров химических процессов с образованием временных и пространственно-временных диссипативных структур как в гомогенных, так и в гетерогенных системах, находящихся вдали от равновесия.

Все известные системы такого рода являются каталитическими, причем неустойчивость стационарного состояния связана с неустойчивостью стационарных концентраций каталитических интермедиатов.

Реакция Белоусова-Жаботинского

Реакция Белоусова–Жаботинского является одним из самых первых экспериментально зарегистрированных и ставших к настоящему времени классических примеров возникновения легко наблюдаемых временных и пространственновременных диссипативных структур в гомогенных химических системах. Реакция была открыта в 1951 г. советским военным химиком Б. П. Белоусовым при исследовании гомогенного окисления лимонной кислоты смесью бромата калия KBrO₃ в присутствии сульфата церия Ce(SO₄)₂ как катализатора окислительно-восстановительных процессов. Было обнаружено, что при определенных условиях проведения процесса в растворенной смеси этих веществ в разбавленной серной кислоте происходят осциллирующая во времени реакция синхронного восстановления ионов церия(4+), сопровождающаяся одновременным образованием ионов Br⁻:

$$Ce^{4+} \longrightarrow Ce^{3+} + Br^{-},$$
 (3.31)

и реакция последующего окисления ионов церия(3+)

$$Ce^{3+} \longrightarrow Ce^{4+},$$
 (3.32)

замыкающая цикл превращений иона-катализатора. Впервые осцилляции в химическом составе смеси были зарегистрированы как периодическое изменение цвета раствора вследствие упомянутых синхронизированных во времени изменений степени окисления гомогенного катализатора. Кроме изменения цвета, осцилляции концентраций различных форм катализатора концентрации разных форм катализатора в реакциях типа Белоусова–Жаботинского регистрируются также путем потенциометрических измерений, ЯМР-спектроскопии и т. п. (рис. 3.18–3.21). Как и следовало ожидать, осцилляции наблюдаются в процессе, **сопряженном** основной катализируемой реакции – реакции окисления лимонной кислоты.



Рис. 3.18. Результаты одного из первых потенциометрических измерений концентраций Br⁻ и отношения концентраций Ce⁴⁺/ Ce³⁺ при 25 °C в реакции Белоусова–Жаботинского. Концентрация лимонной кислоты 0,032 M, [KBrO₃] = 0,063 M, [Ce(NH₄)₂(NO₃)₅]₀ = 0,01 M, [H₂SO₄] = 0,8 M и [KBr] = 1,5 · 10⁻⁵ M

Вследствие принципиальной новизны полученного результата исследования Б. П. Белоусова своевременно не были поняты. Так, его статьи не принимались к опубликованию редакциями двух ведущих отечественных научных журналов ни в 1951, ни позже, в 1957 г., «ввиду теоретической невозможности» описываемых в ней осциллирующих реакций. Исследования Б. П. Белоусова были продолжены и детально развиты А. М. Жаботинским. В 1980 г. группе авторов – Б. П. Белоусову (посмертно) и А. М. Жаботинскому с сотрудниками, была присуждена Ленинская премия за открытие нового класса автоволновых и автоколебательных процессов. Исследованный ими тип реакций в мировой научной литературе получил название реакции Белоусова–Жаботинского (BZ-reactions).

Формально эти реакции описываются простой суммарной схемой гомогенного каталитического процесса восстановления бромноватой кислоты до бромноватистой кислоты органическим восстановителем D:

$$HBrO_3 + D \xrightarrow{\text{катализатор}} D_{OX} + HBrO_2,$$

где D_{ox} – окисленная форма D.

В качестве органического восстановителя D могут выступать различные легко бромирующиеся органические соеди-((HOOCCH₂)₂C(OH)COOH) лимонной нения типа и $(HOOC-CH_2-COOH)$ кислот, ацетилацетона малоновой (СН₃-СО-СН₂-СО-СН₃) и т. п. Общая формула этих соединений содержит способную к бромированию группу R₁-CH₂-R₂; в конечной форме окисленной Dox эта группа окисляется с образованием R₁-CO-R₂. В качестве гомогенного катализатора, вызывающего осциллирующие реакции, можно использовать не только способные иметь разные степени окисления ионы Се^{3+/4+}, но и ионы марганца, а также фенантролинового и аналогичных комплексов железа Fe(phen)₃^{2+/3+} и других переходных металлов.

Реакция (3.32) автокаталитическая, в ней продукты реакции являются ее катализаторами и ускоряют протекание самой реакции (см. ниже). Свободный ион Вг⁻, появляющийся в реакции (3.31), действует как сильный ингибитор (замедлитель) реакции (3.32). Поэтому вначале протекает только реакция (3.31), до тех пор пока все ионы Се⁴⁺ не превратятся в Се³⁺. Затем начинается быстропротекающая реакция (3.23), все ионы Се³⁺ превращаются в Се⁴⁺ и процесс начинается сначала. В результате система переходит в состояние, для которого характерно **периодическое** изменение цвета раствора от бесцветного (избыток Се³⁺) к желтому (избыток Се⁴⁺) и обратно. В первых изученных системах колебания окраски происходили с периодом около 4 мин. Колебания продолжаются до тех пор, пока не израсходованы основные реагенты – окисляемое органическое соединение и бромат-анион, т. е. пока система находится вдали от термодинамического равновесия и существует движущая сила для протекания общего сопряженного процесса.

Более детальная принятая ныне схема основных элементарных превращений, протекающих в ходе реакции Белоусова–Жаботинского, приведена в табл. 3.2.

Упрощенно реакцию Белоусова–Жаботинского описывают функциональной схемой, представленной ниже.



В этой схеме выделяются следующие стадии:

1) автоускорение, сопряженное с окислением ионов катализатора M^{n+} :

 $\begin{aligned} \mathsf{HBrO}_3 + \mathsf{HBrO}_2 &\rightleftharpoons 2\mathsf{BrO}_2 + \mathsf{H}_2\mathsf{O}, \\ \mathsf{BrO}_2 + \mathsf{M}^{\mathsf{n+}} + \mathsf{H}^{\mathsf{+}} &\rightleftharpoons \mathsf{M}^{\mathsf{n+1}} + \mathsf{HBrO}_2. \end{aligned}$

Формально эта последовательность реакций соответствует образованию HBrO₂ путем автокатализа:

$$HBrO_2 + HBrO_3 \rightarrow 2 HBrO_2$$
,

которая, как показано в § 3.2, может вызывать неустойчивость стационарного состояния системы;

2) ингибирование:

$$H^+ + Br^- + HBrO_2 \rightleftharpoons 2 HOBr;$$

3) бромирование субстрата-восстановителя RH:



4) восстановление окисленной формы иона катализатора и образование ингибитора Br⁻:

$$\begin{split} M^{n+1} + RBr &\rightleftharpoons \dot{R}Br + M^{n+} + H^{+}, \\ \dot{R}Br + H_{2}O &\rightarrow \dot{R}OH + H^{+} + Br^{-}, \\ \dot{R}OH + RBr &\rightleftharpoons ROH + \dot{R}Br \\ (превращение \dot{C} + H & Br & OH & H + \dot{B}r \\ M^{n+1} + \dot{R}OH &\longrightarrow R=O + M^{n+} + H^{+} \\ (превращение \dot{C} & OH & OH & H^{+} \\ (превращение \dot{C} & OH & H^{+} \\ (превращение \dot{C} & OH & H^{+} \\ (превращение \dot{C} & OH & H^{+} \\ (npene h & OH & H^{+} \\ (npene h$$

Схема элементарных превращений и механизм Филда–Кереша– Нойса для реакции Белоусова–Жаботинского в случае окисления малоновой кислоты

Процесс А				
$3 (Br^- + HOBr + H^+ \rightleftharpoons Br_2 + H_2O)$				
$Br^{-} + HBrO_2 + H^{-} \rightleftharpoons 2 HOBr$				
$5 \text{ Br}^- + \text{BrO}_3^- + 6 \text{ H}^+ \rightleftharpoons 3 \text{ Br}_2 + 3 \text{ H}_2 \text{O}$ <i>6pymmo A</i>				
Процесс В				
2 HBrO ₂ HOBr + BrO ₃ [−] + H ⁺				
2 (HBrO ₂ + BrO ₃ [−] + H ⁺ 🗢 2 BrO ₂ + H ₂ O)				
4 (BrO ₂ [•] + M ⁿ⁺ + H ⁺ \implies M ⁿ⁺¹ + HBrO ₂)				
$BrO_3^- + 4 M^{n+} + 5 H^+ \rightleftharpoons 4 M^{n+1} + HOBr + 2 H_2O$ <i>bpymmo B</i>				
Процесс С				
$CH_2(COOH)_2 \rightleftharpoons (HO)_2C=CHCOOH$				
$(HO)_2C=CHCOOH + Br^- \rightarrow BrCH(COOH)_2 + H^+ + Br^-$				
2 M^{n+1} + CH ₂ (COOH) ₂ + BrCH(COOH) ₂ \rightarrow 2 M^{n+} + f Br ⁻ + другие				
продукты				

Очевидно, что химические превращения ионов катализатора Mⁿ⁺ / Mⁿ⁺¹ сопрягаются основной реакцией окисления бромноватой кислоты. Поэтому, в силу неустойчивости стадии автоускорения *1*, при некоторых соотношениях между концентрациями реагентов даже в исходно гомогенной системе могут возникать осцилляции концентраций различных по степеням окисления форм катализатора, что легко детектируется визуально или специальной техникой (см. рис. 3.19–3.20). При этом глубина изменения степени окисления иона катализатора может достигать 90 % и более.

Наблюдаемые осцилляции концентраций различных форм катализатора в реакции Белоусова–Жаботинского являются примером **временных** диссипативных структур. В негомогенной системе (например, при проведении реакции в мелком бюксе или внутри влажной фильтровальной бумаги) могут возникать движущиеся **«химические» волны**, что соответствует появлению **пространственно-временных** диссипативных структур (см. рис. 3.19–3.21). Иногда эти структуры могут иметь вид кольцевых и спиральных волн (см. рис. 3.21). Возникновение таких структур в нелинейных химических реакциях связано с локальными флуктуациями концентраций реагентов и их диффузией.



Рис. 3.19. Горизонтальные зоны в реакции Белоусова–Жаботинского, являющиеся следствием образования пространственно-временных диссипативных структур в реакционной пробирке. Светлые полоски соответствуют стадии образования слабоокрашенных комплексов иона Ce⁴⁺



Рис. 3.20. Концентрационные волны, соответствующие изменению степени окисления иона Mn²⁺ → Mn³⁺, наблюдаемые в цилиндрическом реакторе (см. слева) ЯМР-томографией в реакции Белоусова–Жаботинского. Темные полосы соответствуют более высокой концентрации Mn²⁺. Общая концентрация Mn = 0,006 M (см. Лысова А. А., Коптюг И. В. и др., 2003)



Рис. 3.21. Спиральные волны, наблюдаемые в реакции Белоусова– Жаботинского, протекающей в чашке Петри. Кадры *а*–*е* сняты в последовательные моменты времени

В настоящий момент известно уже достаточно много типов осциллирующих реакций, наблюдаемых в гомогенных средах. Одна из них — реакция Брэя—Либафского, открытая еще в 1921 г.

Реакция представляет собой разложение перекиси водорода

$$2 \text{ H}_2\text{O}_2 \xrightarrow[\text{IO}_3,\text{H}^+]{} 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{O}_2$$

в присутствии гомогенного катализатора – анионов IO₃⁻. В ходе реакции этот катализатор может участвовать в большом количестве промежуточных превращений, образуя различные формы каталитических интермедиатов, например IO₃⁻, I₂O₂, HIO₂, I₂O, HIO, I₂, I⁻. Разнообразие промежуточных форм катализатора, характеризующихся разными степенями окисления иода, также способствует развитию сильных нелинейностей процесса и, таким образом, возникновению осцилляций концентрации этих форм. Меньшая известность этой реакции по сравнению с реакциями типа Белоусова– Жаботинского связана с невозможностью визуального наблюдения осцилляций из-за отсутствия заметной окраски промежуточных форм катализатора.

Осцилляция скорости каталитических реакций на гетерогенных катализаторах и химические волны на поверхности катализатора

В настоящее время возможность возникновения изотермических осцилляций в скорости реакций хорошо известна не только для гомогенных, но и для многих гетерогенных каталитических реакций. Впервые осциллирующую гетерогенную реакцию (окисление СО кислородом на Ni) наблюдали в Институте катализа СО РАН в 1973 г. Наиболее изученными примерами являются окисление H₂ и СО кислородом на многих нанесенных благородных металлах, а также индивидуальных кристаллографических гранях монокристаллов этих же металлов (рис. 3.22).



Рис. 3.22. Изотермические автоосцилляции скорости реакции CO + 1/2 O₂ \rightarrow CO₂ на монокристалле Pt(100), сопровождающиеся реконструкцией поверхности монокристалла и вследствие этого изменением режима осцилляций. Температура 450 К, давление CO 4,5 · 10⁻³ Па, давление кислорода 1,7 · 10⁻² Па (см.: Савченко В. А., 1978)

Полагают, что, например, окисление водорода на платиновых металлах осуществляется через реакцию водорода как в молекулярной, так и в атомарной формах. Упрощенно это можно представить в виде следующей нелинейной по интермедиатам схемы реакций на поверхности:

1) $O_2 + 2 \Box \rightarrow 2 O_a;$ 2) $H_2 + 2 \Box \rightarrow 2 H_a;$ 3) $O_a + 2 H_a \rightarrow H_2O + 3 \Box;$ 4) $H_2 + O_a \rightarrow H_2O + \Box;$

брутто $O_2 + 2 H_2 \rightarrow 2 H_2 O_2$.

Здесь нижним индексом *а* помечены поверхностные формы промежуточных компонентов-интермедиатов, а пустой квадрат обозначает «свободную» форму активного центра катализатора.

Анализ сильнонелинейных схем, подобных приведенной, объясняет многие критические явления, в том числе множественность стационарных состояний, наблюдаемых, например, при проведении реакции на никеле и платине, а также возникновение при определенных соотношениях давлений реагентов осциллирующих режимов протекания реакции. Существенно, что при этом в дополнение к приведенной схеме, дающей в предположении об идеальной адсорбции на однородной поверхности только однозначное и устойчивое решение, для объяснения критических явлений и возникновения осциллирующего режима оказалось необходимым ввести дополнительные предположения. Одним из вариантов таких дополнительных предположений было, в частности, предположение о том, что в приведенной схеме энергии активации Е_а (и, таким образом, скорость реакций) обеих элементарных стадий с образованием воды зависят от покрытия поверхности катализатора адсорбированным кислородом O_a:

$$E_{a3} = E_{a3}^{o} + \alpha_3[O_a]; \quad E_{a4} = E_{a4}^{o} + \alpha_4[O_a].$$

Отметим, что данное предположение также относится к разряду сильной нелинейности элементарных стадий.

При этом решение системы кинетических уравнений общей схемы в определенном интервале параметров действительно приводит к автоколебаниям.

Возможны и другие качественные объяснения возникновения обсуждаемых осцилляций. Так, в той же схеме, сохранив представления об однородности поверхности, можно добавить «буферную» стадию

 $O_2 + 2 \Box \leftrightarrow 2(O),$

где (O) – инертное промежуточное состояние адсорбированного кислорода, не участвующее в стадиях 3 и 4 образования воды. При этом получится совокупность кинетических уравнений, решение которых при определенных значениях параметров также приводит к автоколебаниям поверхностных концентраций интермедиатов процесса, а значит, общей скорости гетерогенно-каталитической реакции образования воды.

Сходные рассуждения используют и для объяснения наблюдаемых осцилляций при гетерогенно-каталитическом окислении СО. При этом обычно предполагают, что окисление СО осуществляется в основном по схеме Ленгмюра– Хиншельвуда, т. е. через взаимодействие адсорбированных интермедиатов:

 $\begin{array}{c|c} CO + \Box & \rightleftharpoons & CO_a; \\ O_2 + 2 \Box & \rightleftharpoons & 2 O_a; \\ \hline O_a + CO_a \rightarrow CO_2 + 2 \Box; \\ \hline \text{брутто} & \overline{CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2} \end{array}$

Однако и здесь для получения условий возникновения осцилляций необходимо делать дополнительные предположения о возможности существования «буферных» стадий процесса, замедляющих возможность вступления в реакцию определенных форм интермедиатов.

Причину синхронизации осцилляций в скорости реакций, происходящих на различных микроскопических активных цен-

трах или гранях микрокристаллов, в макроскопические осцилляции общей скорости процесса пытаются объяснить через важную роль диффузии вещества компонентов газовой фазы по поверхности и т. п.

Для многих катализаторов, способных вызывать осцилляции в скорости катализируемых реакций, зарегистрированы также поверхностные «химические» волны, т. е. «организованное» движение фронтов участков поверхности, заполненных молекулами разных адсорбатов. Химические волны являются примером возникновения на поверхности катализаторов пространственно-временных диссипативных структур и могут наблюдаться как на «мезоскопическом» (т. е. «полумакроскопическом», с характерными размерами в несколько микрон (рис. 3.23, 3.24), так и на атомно-молекулярном (с характерными размерами в десятки ангстремов (рис. 3.25) уровнях.



Рис. 3.23. Последовательные фотоэмиссионные электронные микрографии распространения химических волн, наблюдаемых в ходе реакции CO + 1/2 O₂ \rightarrow CO₂ на поверхности монокристалла Pt(110). (398 K, давление кислорода 4 \cdot 10⁻² Па, давление CO 1,8 \cdot 10⁻³ Па)



Рис. 3.24. Фотоэмиссионные электронные микрофотографии химических волн различной формы, наблюдаемых в ходе реакции NO + H₂ \rightarrow ½ N₂ + H₂O в разных зонах монокристалла поверхности монокристалла Rh(110) (540–600 K, давление NO 1,6 \cdot 10⁻⁴ Па, давление водорода (2 ÷ 5) \cdot 10⁻⁴ Па



Рис. 3.25. Движение химических волн при осциллирующем режиме окисления СО на платине с атомным уровнем разрешения, зарегистрированное с помощью полевой электронной (FEM) (*a*–*s*) и ионной (FIM) (*z*–*e*) микроскопии (кадры сняты с периодом в несколько секунд)

Следует отметить, что исследование и описание осциллирующих гомогенных и гетерогенных кинетических реакций до сих пор опирается в основном на прямой анализ кинетических схем. При этом обнаружено, что некоторые явления поддаются удовлетворительному кинетическому моделированию лишь при использовании специальных математических методов типа метода Монте-Карло. Методы термодинамики неравновесных процессов здесь пока используются явно недостаточно.

Можно полагать. что методы совместного кинетикотермодинамического анализа неравновесных процессов окажутся достаточно продуктивными и для описания еще одного важного физико-химического явления, относящегося к возпространственно-временных никновению диссипативных структур, – возникновению упорядоченных «тепловых» волн, движущихся в неподвижном слое зерен катализатора или инертного материала при фильтрации через него реакционноспособной химической смеси. Так, недавно было показано, что распространение стационарной тепловой волны в изотропной химически реакционноспособной среде подчиняется, как и следовало ожидать, принципу минимума скорости диссипации энергии.

Глава 4 ЭНТРОПИЯ И ИНФОРМАЦИЯ

§ 4.1. Иерархия процессов по временным факторам в сложных динамических системах. Квазистационарные подсистемы

Обсуждаемые выше понятия термодинамики необратимых процессов применимы к анализу химических реакций или таких физико-химических изменений в открытых системах, для которых возможно использование понятий скорости элементарных реакций и химического потенциала компонентов реакционных групп. При этом вычисление диссипативных функций основано на уравнениях традиционной химической кинетики, позволяют производить кинетико-термодинакоторые мический анализ динамической эволюции реакционноспособной системы через вычисление скоростей и движущих сил процессов. В то же время большинство из существующих математических моделей многих чрезвычайно сложных каталитических, технологических и особенно биологических систем способно отразить лишь отдельные стороны процессов, протекающих в этих системах, но не описывают поведения этих сложных систем во всех деталях.

Поэтому при анализе очень сложных систем обычно учитывают, что возможные изменения в анализируемой системе происходят в различных масштабах времени. Эти масштабы соответствуют разным категориям процессов, начиная с малых характерных времен быстрых взаимодействий наиболее реакционноспособных составных элементов и заканчивая большими временами эволюционных превращений всей системы в целом. Именно на возможности существования разных масштабов времени для протекания разных категорий процессов в пределах одной большой системы основан постулат о возможности разбиения изменения энтропии открытой частично равновесной системы на две независимые части, связанные с «внешними» и «внутренними» переменными: dS = d_eS + d_iS. При этом роль медленных процессов проявляется в процессах обмена с окружающей средой, а быстрые процессы представляют собой необратимые внутренние изменения.

Иерархическое разделение процессов по характерным временам их осуществления фактически лежит в основе теоремы о минимуме скорости производства энтропии в стационарном состоянии. Действительно, рассмотрим два сопряженных процесса, описываемых уравнениями Онзагера:

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2,$$

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2.$$

Очевидно, что установление (квази)стационарного режима лишь для одного из двух рассматриваемых процессов, например $\overline{J}_1 = 0$ при $\overline{J}_2 \neq 0$, возможно только в ситуации, когда стационарному процессу соответствует некоторое дифференциальное уравнение, соответствующее «быстрому» изменению значения одной из внутренней переменных. Второй процесс с $\overline{J}_2 \neq 0$ соответствует медленно меняющейся переменной, которая остается практически неизменной в пределах времени установления стационарного состояния по быстрой переменной. Это равносильно предположению о **расслоении системы** на две **подсистемы** с «быстрыми» и «медленными» переменными, т. е. предположению о наличии двух масштабов времен для рассматриваемых процессов.

Разделение переменных на быстрые и медленные широко используют в химической кинетике под названием **метода** (квази)стационарных концентраций. Данный метод позволяет сократить в математических моделях исходное число дифференциальных уравнений. Для химически реакционноспособных систем, функционирующих вблизи термодинамического равновесия, это соответствует переводу (за счет быстро меняющихся переменных) подсистемы интермедиатов в стационарное состояние, в котором скорость производства энтропии (функционал Релея–Онзагера) минимальна. Иными словами, подсистема интермедиатов с быстро меняющимися переменными становится при этом подсистемой «внутренних» переменных, в то время как подсистема с медленно меняющимися переменными – подсистемой «внешних» переменных.

В системах, удаленных от равновесия, также возможно расслоение на подсистемы с быстрыми и медленными переменными. При этом подсистема с быстрыми «внутренними» переменными характеризуется минимимумом соответствующей функции Ляпунова (если такая функция существует для конкретной схемы процесса).

Методы описания систем, «расслаивающихся» по временной иерархии происходящих в них процессов, интенсивно разрабатывают в современной химической технологии и биофизике. Эти методы основаны на использовании моделей, где учитываются взаимодействие механистических (детерминистских) и статистических степеней свободы и их вклад в процессы переноса и трансформации энергии в системах с очень сложной иерархией процессов (например, каталитических и биологических).

§ 4.2. Проблема устойчивости динамического процесса

Возможность иерархического «расслоения» сложных систем по характерным временам происходящих в них процессов затрудняет прямое использование приемов термодинамики и обусловливает сложность введения понятия устойчивости в применении к очень сложным, особенно биологическим, системам. Данная проблема касается соответствия общих принципов механики и статистической физики и выходит за рамки курса.

В основе статистического подхода к описанию поведения системы, состоящей из большого числа частиц, лежит неустойчивость механических траекторий отдельных частиц. Небольшие по величине случайные возмущения в движении этих частиц приводят в результате к столь сильным последствиям, что вид траектории отдельной частицы уже не определяется начальными условиями. В результате в системе наблюдается глобальная неустойчивость механических состояний отдельных частиц и система в целом становится статистической, а траектории отдельных частиц – практически непредсказуемыми. В то же время в реальных системах могут наблюдаться только состояния, соответствующие устойчивым решениям любой динамической (кинетической) задачи. С точки зрения статистического подхода динамическое решение для конкретного исходного состояния ансамбля частиц является флуктуацией, а развитие неустойчивости при разрушении этого решения – релаксацией флуктуации.

Одновременное обладание системой статистических и детерминистских свойств тождественно разделению степеней свободы системы на сильнонеустойчивые и устойчивые. Например, для сосуда с газом по относительно устойчивым степеням свободы система далека от термодинамического равновесия (это подсистема жестких стенок сосуда), а статистические свойства определяются неустойчивыми степенями свободы (это подсистема молекул газа).

Неустойчивые степени свободы определяют число возможных различных микросостояний, которыми может быть осуществлено данное макроскопическое состояние. Именно числом этих микросостояний, или их термодинамической вероятностью Ω, и определяется полная энтропия S системы. Согласно формуле Больцмана,

$$S = k_{B} ln \Omega$$
,

где k_Б – постоянная Больцмана. При «расслоении» системы на несколько возможных микросостояний, объединяемых в макроскопические (квази)стационарные состояния

$$Ω = Ω_{\text{микро}} \cdot Ω_{\text{стац.сост.}},$$

где $\Omega_{\text{микро}}$ – число способов, которыми реализуются микросостояния в стационарном состоянии, а $\Omega_{\text{стац.сост.}}$ – возможное число стационарных состояний. Следовательно, общая энтропия системы в этом случае

$$S = S_{MUKPO} + S_{CTAL.COCT.}$$

В полностью устойчивых системах реализуется только единственное динамическое решение, т. е. одно макросостояние. Поэтому и число способов, или **микросостояний**, которыми осуществляется это единственное макросостояние, равно единице ($\Omega_{\text{микро}} = 1$), а следовательно, соответствующая ему энтропия $S_{\text{микро}}$ может быть принята равной нулю^{*}.

В реальных системах энтропия характеризует неустойчивые степени свободы, поскольку именно при использовании статистического описания системы становится применимым понятие энтропии. При этом по неустойчивым степеням свободы обычно подразумевают наличие термодинамического равновесия. В то же время по строго детерминистическим (механическим) степеням свободы система не находится в состоянии термодинамического равновесия. Более того, само понятие энтропии можно применять лишь к тем степеням свободы, по которым за время наблюдения в системе развивается неустойчивость. Устойчивые степени свободы не дают вклада в статистический вес системы и не учитываются в ее общей энтропии. С этой точки зрения твердые стенки сосуда с газом – гигантская термодинамическая флуктуация, релаксирующая за время существования сосуда, т. е. за время, намного большее времени наблюдения за системой. Поэтому использование понятия энтропии для существенно неравновесных и гетерогенных систем оправдано лишь по отношению к выделенным статистическим степеням свободы. Например, в биологических системах понятие энтропии можно применять только по отношению к конкретным метаболическим процессам. Пренебрежение этим обстоятельством может вызывать серьезные ошибки при попытках дать чисто термодинамическую трактовку явлению «жизнь».

На самом деле S_{микро} = 0 в данном контексте означает лишь одно микросостояние с фиксированной S > 0, определяемой термодинамической вероятностью этого состояния.

§ 4.3. Связь энтропии и информации

Связь понятий энтропии и информации раскрывалась в основном по мере изучения информационных процессов в биологии. Как известно, одной из основных и самых существенных особенностей живых биологических объектов является наличие в них молекулярных информационных систем, в которых производится, записывается, передается, перерабатывается и воспринимается важнейшая для функционирования живых объектов наследственная биологическая информация.

Когда исследователь получает информацию о действительном состоянии системы, первоначальная неопределенность, которой характеризовались его знания о системе, уменьшается. Очевидно, количество полученной информации в этой ситуации будет тем больше, чем больше была исходная неопределенность в состоянии системы.

Пусть число микросостояний, которыми можно осуществить данную систему, равно Ω , а вероятность каждого из них одинакова и равна р = 1 / Ω . Допустим, что в простейшем случае мы получаем сообщение о единственном и реальном состоянии системы. В теории информации количество информации I, содержащееся в этом сообщении, принято считать равным

$$I = -\log_2 p = \log_2 \Omega . \tag{4.1}$$

За единицу количества информации (бит) принимают информацию, содержащуюся в достоверном сообщении при исходном числе возможных событий, равном $\Omega = 2$ (априорная вероятность события равна p = 1 / 2).

Таким образом,

Такое количество информации содержится, например, в сообщении о том, на какую сторону упала при бросании в воздух монета. Аналогично информация о том, какая из 64 клеток шахматной доски занята одной избранной фигурой, содержит

Формула (4.1) справедлива для упрощенной ситуации, когда возможны Ω равновероятных событий. В более общем случае, когда исходно возможны N событий с набором вероятностей p₁, p₂, ..., p_N, количество информации, соответствующей этой ситуации, определяют как

$$I = -\sum_{j=1}^{N} p_{j} \log_{2} p_{j} . \qquad (4.2)$$

Выражения (4.1) и (4.2) были предложены К. Шенноном для оценки абсолютного количества информации при передаче сообщений о событии, которое априори может произойти с некоторой вероятностью.

Сопоставляя формулу (4.1) с формулой Больцмана для системы с тем же числом микросостояний Ω, легко обнаружить **формальную связь** между энтропией и информацией:

 $S(Дж / K) = k_{\rm b} ln\Omega = k_{\rm b} ln2 \cdot l$ (бит) $\approx 0.96 \cdot 10^{-24} l$ (бит).(4.3) Следовательно, одна единица «физической» энтропии 1 Дж / К примерно соответствует 10^{24} бит, или 1 бит информации эквивалентен $k_{\rm b} ln2 \approx 10^{-24}$ Дж / К.

Совпадение (с точностью до множителя) выражений для энтропии и информации имеет глубокий смысл: энтропия системы и информация о системе являются взаимосвязанными. Можно считать, что информация эквивалентна разности между максимально возможной энтропией системы и той энтропией, которой на самом деле обладает система в рассматриваемый момент времени или, наоборот, энтропия эквивалентна информации, недостающей для полного описания системы. Последнее выясняется после получения информации о системе.

Взаимосвязь значений количества энтропии и информации свидетельствует о формальной идентичности величин I и S через соотношения (4.1)–(4.3). Эта взаимосвязь была выявлена Бриллюэном и сформулирована в виде негэнтропийного принципа информации. Принято считать, что проблема эквивалентности параметров I (бит) и S (Дж / К) в некотором

смысле подобна проблеме эквивалентности массы и энергии вследствие справедливости соотношения Эйнштейна E = mc².

Существенно, что сказанное справедливо лишь по отношению к макроинформации, т. е. информации о реализации в данный момент одного из возможных макросостояний системы. Микроинформация в принципе не может быть зафиксирована, так как любое из микросостояний может быстро перейти в другое из-за сильной неустойчивости микроскопических движений и наличия тепловых флуктуаций. Например, в биологии, как и в вычислительной технике, системой реально запоминается лишь макроинформация, ряд свойств которой будет описан ниже. Поэтому соотношение Бриллюэна не связывает макроинформацию с физической энтропией динамически неустойчивых степеней свободы.

§ 4.4. Количество биологической информации

Используя соотношения теории информации, можно оценить количество информации, содержащейся в организме, составными элементами которого являются отдельные клетки.

Так, в теле человека приблизительно содержится 10^{13} клеток. Будем считать, что все они уникальны и их нельзя менять местами без нарушения целостности организма. Априори число способов, которыми может быть осуществлена структура из данного числа клеток, составит $\Omega = 10^{13}$!. Поэтому а количество информации, содержащееся в сообщении о построении заданной конкретной структуры рассматриваемого тела, составляет

Понижение энтропии при построении упорядоченного конкретного организма человека из системы до этого хаотически размещенных 10¹³ клеток составит

$$\Delta S = 10^{-24} \cdot 4 \cdot 10^{14}$$
 Дж / К ~ $4 \cdot 10^{-10}$ Дж / К.

Количество содержащейся в организме информации оценивается существенно большей величиной, если учесть уни-

кальность расположения аминокислотных остатков в молеку-ДНК. теле взрослого лах В человека содержится 150 г ДНК, что соответствует 3 · 10²⁴ аминокислотных остатков. При этом общее количество информации, соответствуюрегулярному расположению, шее ИХ составит $I = log_2(3 \cdot 10^{24})! = 1,3 \cdot 10^{26}$ бит, что эквивалентно понижению энтропии на $\Delta S \approx 1200 \ \text{Дж}$ / К по сравнению с полностью хаотичной смесью аминокислотных остатков.

Очевидно, что найденное понижение энтропии при возникновении даже сложнейшей биологической структуры – организма человека, на самом деле незначительно и эквивалентно уменьшению энтропии при конденсации 170 см³ паров воды. В процессах метаболизма понижение энтропии на 1200 Дж / К с легкостью может компенсироваться увеличением энтропии при окислении 900 г глюкозы.

Таким образом, формальное применение выражений (4.1) и (4.3) показывает, что степень упорядоченности и, следовательно, количество информации, содержащейся в биологических системах, мало и не превышает таковую в твердом теле той же массы.

§ 4.5. Ценность информации

В предыдущих рассуждениях мы полагали, что упорядоченность элементов в живом объекте имеет одинаковое значение во всей системе для ее построения. Однако на разных уровнях организации живого ценность информации, закодированной в биологических структурах, может быть различной.

Усложнение биологической системы происходит за счет увеличения числа разнородных элементов системы и связей между ними. Если на данном уровне организации системы возрастает незаменимость ее элементов, это означает увеличение ценности содержащейся в системе информации. Очевидно, что ценностью обладает лишь неизбыточная информация, связанная с незаменимыми элементами. Избыточная информация – это повторная, дублирующая информация, которая также играет важную роль, уменьшая вероятность разрушения ценной информации шумом при ее передаче. С этой точки зрения любая апериодическая система содержит значительно большее количество незаменимых элементов, а следовательно, большее количество ценной неизбыточной информации, чем имеющий тот же брутто-состав периодическая система, где элементы взаимозаменяемы.

Ценность информации определяют по степени неизбыточности, или незаменимости, сообщения. Например, количество информации, закодированной последовательностью из n кодирующих нуклеотидов общего типа (аденин, гуанин, тимин, цитозин), в цепи ДНК равно

Однако на следующем уровне в белковой цепи количество содержащейся информации уменьшится по сравнению с уровнем ДНК, поскольку каждый из 20 аминокислотных остатков кодируется тремя нуклеотидами. Поэтому реальное количество информации в белковой цепи, синтезированной на п нуклеотидах, равно

Таким образом, первоначальное количество информации низшего уровня (ДНК) уменьшается на более высоком уровне (белок). В данном случае это обусловлено особенностью «триплетного» кода живых организмов на планете Земля: один и тот же аминокислотный остаток кодируется разными кодонами, состоящими из последовательности трех нуклеотидов. При этом общее число кодонов $4^3 = 64$ больше числа аминокислот (их всего 20). На следующем уровне возможны замены некоторых аминокислот другими без существенных изменений свойств белка. Тем самым количество действительно незаменимых аминокислот уменьшается (N < 20), а количество информации I₃ на этом уровне соответственно падает:

$$I_3 = \log_2 N^{n/3} < \log_2 20^{n/3} = I_2.$$

При этом, например, на участке ДНК из 600 нуклеотидов заключена информация $I_{\text{ДHK}} = \log_2 4^{600} = 1200$ бит, а информа-

ция $I_{\rm B}$ в первичной последовательности белка, синтезированной на этом участке и содержащей 200 аминокислот, уже меньше и составляет $I_{\rm B} = \log_2 20^{200} = 860$ бит.

Разница $\Delta I = I_{\text{ДHK}} - I_{\text{Б}} = 340$ бит является избыточной и самостоятельной ценности не представляет. Таким образом, каждый последующий уровень организации структуры, хранящей биологическую информацию, уменьшает количество незаменимой информации. Отсюда следует, что на более высоких уровнях организации возрастает ценность содержащейся в их элементах информации по сравнению с первоначальной информацией низшего уровня. Это уменьшение количества информации первого низшего уровня можно заменить уменьшением числа элементов следующего уровня. Тем самым ценность элемента информационного сообщения на более высоком уровне повышается по сравнению с низшим, что может быть определено как повышение степени незаменимости этого элемента.

Полагают, что эволюция живых организмов по Дарвину самым непосредственным образом связана с возможностью закрепления ценной (например, для выживания системы) биологической информации, возникающей в ходе спонтанных мутаций наследственного аппарата организмов на молекулярном уровне. При этом завершенное в 2000 г. Исследование геномов человека и существенно более низко организованных организмов типа червей показало, что их полные геномы (т. е. носители незаменимой ценной биологической информации) количественно различаются весьма незначительно и в сумме не превышают 30–40 тыс. генов.

§ 4.6. Рецепция и возникновение информации в динамических системах

Основным условием восприятия информации является способность динамической рецепторной системы переходить в одно из возможных устойчивых состояний вследствие полученной информации. Иными словами, информационная система должна быть мультистационарной. При этом число устойчивых стационарных состояний $\Omega_{\text{стац.сост.}}$ определяет информационную емкость системы, т. е. максимальное количество информации I_{max}, которое система может акцептировать:

 $I_{max} = \log_2 \Omega_{CTAU.COCT.}$

Принципиальное отличие этого выражения от формулы (4.1) состоит в том, что в (4.1) характеристика микросостояний Ω включает мгновенные значения координат и импульсов всех атомов системы. Информация, связанная с Ω , называется микроинформацией I^{mic}, и именно для нее выполняется принцип Бриллюэна эквивалентности информации и физической энтропии.

Существенно, что в системе из обычных неустойчивых физических микросостояний информация не может запоминаться и храниться сколько-нибудь длительное время, так как, попав в любое из микросостояний, система тут же выйдет из него в результате неустойчивости. Поэтому для рецепции, запоминания и хранения передаваемой информации необходимо произвести определенную работу по существенному изменению состояния системы, за счет которой система перейдет в одно из возможных устойчивых состояний, потеряв при этом часть энергии в процессах диссипации. В результате затраты энергии энтропия всей системы повысится на величину, превышающую количество сохраненной информации.

Таким образом, все информационные системы обладают диссипативными свойствами, за счет которых происходит переход на выделенные детерминистские степени свободы, сохраняющие затем свои значения в течение длительного времени. Именно здесь и осуществляется превращение микроинформации I^{mic} в макроинформацию I^{mac}, которую система запоминает и затем может передать другим акцепторным системам. В реальных информационных системах характерное время для запоминания зависит от их конструкции, температуры и энергетики систем элементов памяти. В биологии особую важность имеет запоминание и хранение информации в молекулярных системах, обладающих микроскопическими размерами, т. е. в системах, в которых при нормальных температурах тепловые флуктуации обычно вызывают неустойчивость микроскопических движений.

Для демонстрации явления рецепции в качестве простого примера рассмотрим поведение перемешающихся шаров в корзине, используемой в лотерее. В корзине сделано несколько лунок, и выигрыш определяется шаром, попавшим случайно в одну из них. Физическая энтропия в этой системе связана только с быстро релаксирующими степенями свободы, а их поведение определяется шарами в корзине и не зависит от того, находится ли шар в лунке или нет. Однако если в первом случае количество информации равно нулю, то во втором, когда определенный шар лежит в лунке, количество информации уже равно І_{тах}. Таким образом, рецепция информации возникает при попадании шара в определенную лунку. Это требует выполнения некоторой работы W и сопровождается переходом энергии в теплоту, что и делает рецепцию необратимой. При этом физическая энтропия системы увеличивается на величину W / T, намного превышающую возникшую информацию: W / T >> I_{max}.

Время запоминания информации определяется временем нахождения шара в лунке, которое зависит как от высоты барьера, так и от частоты самопроизвольных термических осцилляций шара внутри лунки (с точки зрения приближения шара к барьеру лунки). Ясно, что при достаточной глубине лунки (>> $k_{\rm B}$ T) шар длительное время не может выйти из нее самостоятельно за счет тепловых флуктуаций. При небольших временах наблюдения увеличение частоты термических осцилляций шара внутри лунки, т. е. увеличение мощности фактора, инициирующего перескок шара в другую лунку, может привести к потере информации даже при достаточно глубокой лунке (§ 3.5).

Если «шаром» является молекула в потенциальной яме глубиной E, то вследствие наличия тепловых колебаний с частотой k_bT / h предельное время хранения информации этой молекулы можно оценить исходя из теории мономолекулярных реакций:

$$\tau_{\text{хран}} \leq \left(\frac{k_{\text{B}}T}{h}\right)^{-1} \cdot exp\!\left(\frac{E}{k_{\text{B}}T}\right) \approx 10^{-12} exp\!\left(\frac{E}{k_{\text{B}}T}\right)\!c \,.$$

Следовательно, для гарантии хранения информации на промежутке времени более заданного значения τ необходимо, чтобы глубина энергетической «ямы» была $E > k_b T \ln (\tau k_b T / h)$.

Указанные ограничения на минимально необходимый энергетический барьер, требуемый для хранения и чтения информации, приводят к ограничению на принципиально достижимую производительность ЭВМ вследствие повышения удельной мощности тепловыделения элементами ЭВМ при увеличении рабочей частоты логических операций, т. е. производительности ЭВМ.

В молекулярных системах сохранение определенной последовательности нуклеотидов (информации I_{max}) зависит прежде всего от химической стабильности молекулы ДНК. Информационная емкость определяется количеством определенных комбинаций нуклеотидов, а не числом микросостояний, включающих колебания всех атомов цепочки ДНК. Образование макроинформации здесь сопряжено с работой и затратой энергии в процессе биосинтеза молекулы ДНК. Так же и реализация этой информации возможна при затрате энергии в процессах трансляции информации и синтеза белковой цепи.

Интересно, что синтез и репликация ДНК основаны на разрыве **водородных** связей, энергия которых 15–60 кДж / моль является оптимальной для записи биологической информации. Если бы были задействованы более прочные (ковалентные) связи, то «лунка» оказалась бы слишком глубокой – считывание и воспроизведение информации за разумные для жизни организма времена были бы затруднены. Более слабые (вандерваальсовы) связи приводили бы к быстрой утрате информации.

Таким образом, любая информационная система обязана включать статистическую и динамическую подсистемы. С ни-

ми соответственно связаны физическая энтропия как мера множества незапоминаемых системой микросостояний и макроинформация как мера множества тех состояний, о пребывании в которых система должна помнить.

Само возникновение исходной информации может носить случайный характер (номер лунки, комбинация нуклеотидов). Однако, возникнув в системе, случайная информация запоминается и тем самым может приобрести ценность и смысл. Принцип запоминания «случайного выбора» лежит в основе возникновения мутаций и биологической информации. Именно рецепция и использование содержащейся в биополимерах информации в реальных биологических процессах придают ей биологическую ценность и определяют роль биологической упорядоченности и организации. В свою очередь, в ходе процессов естественного отбора и «борьбы за существование» репликация организмов может отбирать и закреплять ценную информацию, необходимую для жизнедеятельности. Возможно и обучение – отбор из внешней среды ценной для жизнедеятельности информации, которая не передается при репликации организмов. Это достигается за счет соответствующего устройства рецепторных систем, которые пропускают только «ценную» информацию и предотвращают ненужные ответные реакции организма, не пропуская информацию, лишенную для него ценности.

Возможно, что некоторые заболевания, происходящие в зрелом и пожилом возрасте и связанные с нарушением деятельности синтетического аппарата организма, происходят именно из-за сбоев в процессах передачи и хранения биологической информации, отобранных природной эволюцией исходя из необходимости гарантировать бессбойное использование этой информации лишь конечное время, требуемое для воспроизводства потомства себе подобных.

Глава 5 ЗАДАЧИ

В данную часть пособия входят условия задач, представленных студентам на приеме зачета по курсу «Термодинамика неравновесных процессов» в 1999–2004 гг. после того как этот курс был выделен в читающийся отдельно от традиционного курса химической термодинамики равновесных процессов.

Нумерация задач содержит информацию о первом ее появлении на контрольных (в скобках первая цифра соответствует номеру задачи в варианте, первое число после дроби – номер варианта, две последние цифры – цифры года).

Задачи соответствуют построению курса.

Обозначения и определения, принятые в задачах

$[A_{\alpha}]$	– концентрация компонента $A_{\!lpha}$
k _{ij}	 традиционная константа скорости элемен- тарной химической реакции іј
$\widetilde{n}_{\alpha}=\text{exp}\big(\mu_{\alpha}\;/\;\text{RT}\big)$	 абсолютная активность (термодинамический напор) компонента А_α
$\widetilde{n}_{i}=\text{exp}\big(\mu_{i} \ / \ \text{RT}\big)$	 термодинамический напор реакционной группы і
J _i	 – поток термодинамического параметра а_і
R	– универсальная газовая постоянная
Т	– абсолютная температура
X _i	 термодинамическая сила, соответствующая термодинамическому параметру а;
α	– индекс химического компонента системы
γ_{α}	– коэффициент активности компонента А $_{\alpha}$
$\boldsymbol{\mu}_{\boldsymbol{\alpha}} = \boldsymbol{\mu}_{\boldsymbol{\alpha}}^{o} + \text{RTIn}\big(\boldsymbol{\gamma}_{\boldsymbol{\alpha}}[\boldsymbol{A}_{\boldsymbol{\alpha}}]\big)$	– химический потенциал компонента $lpha$
$\mu_i = \sum_\alpha \nu_{i\alpha} \mu_\alpha$	– химический потенциал реакционной группы і
$\boldsymbol{\epsilon}_{ij} = \boldsymbol{k}_{ij} \boldsymbol{exp} \Big(\!\! - \boldsymbol{\mu}^{o}_{i} \big/ \boldsymbol{RT} \Big)$	 усеченная константа скорости элементарной химической реакции іј
$v_{i\alpha}$	 стехиометрический коэффициент

1. Общие вопросы

1.1. (1 / 6–02). Какие дополнительные (по отношению к трем «началам» классической равновесной термодинамики) постулаты используются в построении теории термодинамики неравновесных процессов?

1.2. (1 / 4–02). Когда применение методов термодинамики неравновесных процессов (т. е. кинетико-термодинамического анализа) является более предпочтительным, чем применение методов традиционного «чисто кинетического» описания? Почему? Как удаленность от термодинамического состояния проявляется в химической кинетике?

Ответ. В ситуации, когда неизвестен детальный механизм процессов, протекающих в системе, а концентрации хотя бы некоторых из компонентов близки к равновесным для соответствующих парциальных равновесий.

1.3. (1 / 4–00), (1 / 11–02). В чем смысл разделения химических процессов на брутто-процесс и элементарные стадии и реагентов на исходные реагенты, конечные продукты и промежуточные продукты-интермедиаты?

1.4. (16.1.) Показать, что скорость прироста энтропии термодинамической системы за счет протекания химической реакции равна произведению скорости реакции на химическое сродство, деленное на температуру $\frac{d_iS}{dt} = \frac{1}{T}A \cdot v$, где A и v – сродство и скорость химической реакции соответственно.

1.5. (16.2.) Дать определение потоку термодинамического параметра и термодинамической силе, соответствующей этому потоку.

Ответ.
$$J_{ai} = \frac{da_i}{dt}$$
, $X_{ai} = T \frac{\partial s}{\partial a_i}$.

1.6. (1 / 8–03). Дать определение потоку термодинамического параметра и термодинамической силе, соответствующей этому потоку. Чему равна термодинамическая сила для теплопроводности? Какова пространственная размерность этой силы?

1.7. (**2** / 8–03). Какими свойствами обладают коэффициенты взаимности Онзагера? Что можно сказать относительно значений коэффициентов Онзагера, учитывающих взаимовлияние диффузии и химических брутто-превращений?

1.8. (1 / 7–03). Дать определение потоку термодинамического параметра и термодинамической силе, соответствующей этому потоку. Чему равна термодинамическая сила для диффузии вещества? Какова пространственная размерность этой силы?

1.9. (**2** / 7–03). Какими свойствами обладают коэффициенты взаимности Онзагера ? Что можно сказать относительно значений коэффициентов Онзагера, учитывающих взаимовлияние теплопроводности и химических брутто-превращений? В чем отличие свойств коэффициентов для «классических» и «модифицированных» уравнений Онзагера?

1.10. (7 / 7–95). Вывести выражение для термодинамической силы, вызывающей явления теплопроводности в сплошной среде без конвекции, и для скорости производства энтропии, вызванного этим явлением в соответствующей системе.

Ответ.
$$X_Q = -\frac{1}{T}\nabla T$$
, $\sigma = \frac{1}{T^2} (\nabla T, \nabla T)$.

1.11. (16.3.) Выведите выражение термодинамической силы, вызывающей диффузию вещества.

Ответ.
$$X_D = -T\nabla \frac{\mu_{\alpha}}{T}$$
.

251
1.12. (2 / 1–99), (2 / 11–02). Выведите уравнение термодинамической силы для протекания электрического тока через электропроводник.

Ответ. $X_e = -\nabla \phi$.

1.13. (2 / 7–02). Почему при совместном кинетико-термодинамическом анализе сложных процессов желательно выделить стехиометрическую брутто-реакцию и превращения интермедиатов? Сколько кинетически необратимых стадий может быть в стационарной брутто-реакции со сродством 10 кДж / моль? Температура системы 300 К.

Ответ. Для разделения «внутренних» и «внешних» параметров, m = 4.

1.14. (16.5.) (**2** / 9–02). Выведите выражение для термодинамической силы для протекания химической реакции. В каких случаях можно использовать понятие такой термодинамической силы?

Ответ. $X_{ij} = A_{rij}$.

1.15. (2 / 8–02). В чем заключается особенность «термодинамической формы» записи кинетических уравнений? Что представляют из себя параметры, используемые для такой записи и как они связаны с традиционными параметрами, используемыми в химической кинетике? Когда такая форма кинетических уравнений является особенно полезной?

1.16. (**1** / 5–02). На примере мономолекулярной обратимой реакции k_1

$$A \stackrel{k_1}{\underset{k_2}{\leftarrow}} B$$

показать, что вблизи равновесия полная скорость v реакции пропорциональна сродству реакции А_r. Как идентифицируется близость реакции к равновесию?

1.17. (1 / 9–02). Для некоторой сложной кинетической схемы необходимо рассчитать зависимость от времени концентраций реактантов, участвующих в химических превращениях. Могут ли при этом быть полезными методы термодинамики неравновесных процессов? Почему?

Ответ. «Да» в ситуации, когда система стремится к стационарному состоянию.

1.18. (16.7.) Необходимо рассчитать кинетику бруттореакции А → В, происходящей по механизму

$$A \xrightarrow{1} X \xrightarrow{2} B$$

с константами скорости $k_1 = 10^8 \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 10^7 \text{ c}^{-1}$. В какой ситуации для решения данной задачи целесообразно использовать приемы термодинамики неравновесных процессов?

Ответ. В ситуации, когда накопленное количество вещества В близко к равновесному для процесса А → B.

1.19. (1 / 2–02). Необходимо рассчитать кинетику бруттореакции А + В → С, происходящей по механизму

$$A \xrightarrow{1} X$$
$$X + B \xrightarrow{2} C$$

с константами скорости $k_1 = 10^8 \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 10^8 \text{ см}^3 \cdot \text{c}^{-1}$. В какой ситуации для решения данной задачи целесообразно использовать приемы термодинамики неравновесных процессов?

1.20. (3 / 8–03). Напишите выражение для скорости производства энтропии для брутто-реакции

$$R_1 + R_2 \rightleftharpoons P$$
,

осуществляющейся по схеме

$$R_1 \stackrel{1}{\Leftarrow} X_1 \stackrel{2}{\Leftarrow} 2 X_2,$$

$$R_2 + 2 X_2 \stackrel{3}{\Leftarrow} X_3 \stackrel{4}{\Leftarrow} P$$

в (1) стационарном и (2) нестационарном состояниях по интермедиатам X_i.

1.21. (2 / 9–03). Как формулируется теорема И. Пригожина о скорости производства энтропии? Почему эта теорема интересна для химии и каковы условия ее применимости?

1.22. (1 / 10–02). В чем смысл теоремы Пригожина о минимуме скорости производства энтропии? Каковы условия применимости этой теоремы?

1.23. (1 / 7-02). Что называют диссипативными структурами? В чем заключается различие обычного стационарного состояния и диссипативной структуры?

2. Стационарное протекание брутто-реакций

2.1. (1 / 6–02). Найти в термодинамической записи стационарную скорость бруттоnpouecca $R_1 + R_2 \rightleftharpoons P$, ocy- $R_2 + A_1 \rightleftharpoons^2 2A_4 \rightleftharpoons^3 P$, ществляющегося ПО низму

мехагде A_i – интермедиаты. $R \stackrel{1}{\longleftrightarrow} A_1 \stackrel{2}{\longleftrightarrow} 2A_4 \stackrel{3}{\longleftrightarrow} P_1$

4

A₂

 $R_1 \stackrel{1}{\longleftrightarrow} A_1 \stackrel{4}{\longleftrightarrow} A_2$

2.2. (2 / 5-02). Найти в термодинамической записи стационарную скобрутто-процесса рость R ≠ Р, осуществляюшегося по механизму

OTBET.
$$V_{\Sigma} = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2 \varepsilon_3}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_1 \varepsilon_3 + \varepsilon_2 \varepsilon_3} (\widetilde{\mathsf{R}} - \widetilde{\mathsf{P}})$$

2.3. (2 / 2-02). Найти в термодинамической записи скорость стационарную брутто-процесса R 苯 Р, осуществляющегося ПО механизму

$$R \xrightarrow{1} 2A_1 \xrightarrow{2} A_4 \xrightarrow{3} P,$$

где А_і – интермедиаты.

где А_і – интермедиаты.

2.4. (16.8.) Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации для компонентов реакции



 $A_2 + A_3$

в стационарном процессе превращения исходного реагента R в продукт P? A_i – промежуточные соединения. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Применима ли для данной системы теорема Пригожина о минимуме скорости производства энтропии и если «да», то при каких условиях?

OTBET.
$$\mu_Q > \mu_{A1} = \mu_{A2} > \mu_{A3} = 2\mu_{A4} > \mu_P;$$

$$\sigma = \frac{1}{T} v(\mu_Q - \mu_P) = R\epsilon_{a\phi\phi} (\widetilde{n}_R - \widetilde{n}_P) (\ln \widetilde{n}_R - \ln \widetilde{n}_P).$$

Теорема применима при $A_{\Sigma RP} \leq RT,$ где R – газовая постоянная.

2.5. (16.9.) Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения $R_1 + R_2 \xrightarrow{} A_1 \xrightarrow{} 2A_4 \xrightarrow{} P$ исходных реагентов R_i в продукт P в процессе,

продукт Р в процессе, изображаемом схемой

Здесь A_i – промежуточные соединения. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Как формулируется для данной системы теорема Пригожина о скорости производства энтропии в стационарном состоянии? В какой мере применима эта теорема для данной системы при температуре 1200 К, если сродство брутто-реакции R₁ + R₂ \Rightarrow P равно 2 кДж / моль? 10 кДж / моль?

Οτβετ.
$$\mu_{R1} + \mu_{R2} > \mu_{A1} = \mu_{A2} + \mu_{A3} > 2\mu_{A4} > \mu_{P};$$

$$\sigma = \frac{1}{T} v(\mu_{R1} + \mu_{R2} - \mu_{P}) = R\epsilon_{\mathfrak{s}\phi\phi}(\widetilde{n}_{R1} \cdot \widetilde{n}_{R2} - \widetilde{n}_{P})(\ln \widetilde{n}_{R1} + \ln \widetilde{n}_{R2} - \ln \widetilde{n}_{P}).$$

Теорема применима при $A_{\Sigma R} \leq 10$ кДж / моль.

2.6. (16.10.) Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходных реагентов R_i в продукт P в процессе, изображенном схемой

Здесь А_i – промежуточные соединения-интермедиаты. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Как формулируется для данной системы теорема Пригожина о скорости производства энтропии в стационарном состоянии? В какой мере применима эта теорема для данной системы при температуре 1200 К, если сродство брутто-реакции R₁ + R₂ ⇒ Р равно 2 кДж / моль ? 50 кДж / моль?

Ответ. $\mu_{R1} + \mu_{R2} > \mu_{A1} > 2\mu_{A4} > \mu_P$; $\mu_{A1} > \mu_{A2} > \mu_{A3} > 2\mu_{A4}$; как в задаче 16.13.

Теорема применима при А_{гΣ} = 2 кДж / моль.

2.7. (3 / 9–03). Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходных реагентов R_i в продукт P в процессе, изображенном схемой



$$2 A_3 + R_3 \rightleftharpoons P$$

Здесь А_i – промежуточные соединения-интермедиаты. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии в стационарном и нестационарном режимах. Как формулируется для данной системы теорема Пригожина о скорости производства энтропии в стационарном состоянии? В какой мере применима эта теорема для данной системы при температуре 1000 К, если сродство брутто-реакции R₁ + R₂ + R₃ ⇒ Р равно 5 кДж / моль? 40 кДж / моль? **2.8.** (16.11.) (**2** / 6–02). Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходных реагентов R_i в продукт P в процессе, изображенном схемой



Здесь A_i – промежуточные соединения-интермедиаты. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Как формулируется для данной системы теорема Пригожина о скорости производства энтропии в стационарном состоянии? В какой мере применима эта теорема для данной системы при температуре 500 К, если сродство брутто-реакции R₁ + R₂ \Rightarrow P₂ равно 25 кДж / моль?

2.9. (5 / 5–02). Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходных реагентов R_i в продукт Р в процессе, изображенном схемой

 $\begin{array}{cccc} \mathsf{R}_1 + \mathsf{R}_2 & \longrightarrow & \mathsf{P} \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & \mathsf{A}_1 & \longrightarrow & 2\mathsf{A}_2 & \longrightarrow & \mathsf{A}_3 \end{array}$

Здесь А_i – промежуточные соединения-интермедиаты. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Как формулируется для данной системы теорема Пригожина о скорости производства энтропии в стационарном состоянии? В какой мере применима эта теорема для данной системы при температуре 1200 К, если сродство брутто-реакции R₁ + R₂ ⇒ P₂ равно 2 кДж / моль ? 50 кДж / моль ?

Ответ. $\mu_{R1} + \mu_{R2} > \mu_{A1} > 2\mu_{A2} = \mu_{A3} > \mu_P$; как в задаче 16.13. Теорема применима при $A_{r\Sigma} = 2 \ \kappa \Box \kappa \Box \kappa$ / моль. **2.10.** (5 / 3–98). Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации для компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходного реагента R в продукт P? А_i – промежуточные соединения.



Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Применима ли для данной системы теорема Пригожина о минимуме скорости производства энтропии и если «да», то при каких условиях?

2.11. (7 / Э–97). Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходного реагента R в продукт Р ? А_i – промежуточные соединения.



Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Как формулируется для данной системы теорема Пригожина о скорости производства энтропии в стационарном состоянии? В какой мере применима эта теорема для данной системы при температуре 300 К, если сродство брутто-реакции R ⇒ P равно 2 кДж / моль?

2.12. (3 / 7–02). Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходного реагента R в продукт P в процессе, изображаемом схемой, представленной на с. 259.



Здесь А_i – промежуточные соединения. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии.

Как формулируется для данной системы теорема Пригожина о скорости производства энтропии в стационарном состоянии? В какой мере применима эта теорема для данной системы при температуре 800 К, если сродство брутто-реакции R ⇒ P равно 2 кДж / моль? 50 кДж / моль?

2.13. (3/2–02). Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходного реагента R в продукты Pi в процессе, изображенном схемой, приведенной справа?



Здесь А_i – промежуточные соединения-интермедиаты. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Как формулируется для данной системы теорема Пригожина о скорости производства энтропии в стационарном состоянии? В какой мере применима эта теорема для данной системы при температуре 1200 К, если сродство брутто-реакции R ⇒ P₁ + P₂ равно 10 кДж / моль? 50 кДж / моль?

2.14. (16.12.) Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном

процессе превращения исходного реагента R в продукт P в процессе, изображенном схемой, приведенной справа?

 $R \rightleftharpoons A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3 \rightleftharpoons P$ $A_1 + H^+ \rightleftharpoons A_4 \rightleftharpoons A_3 + H^+$

Здесь А_i – промежуточные соединения, H⁺ – протон из растворителя. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Как формулируется для данной системы теорема Пригожина о скорости производства энтропии в стационарном состоянии? В какой мере применима эта теорема для данной системы при температуре 1200 К, если сродство брутто-реакции R ⇒ P равно 2 кДж / моль? 50 кДж / моль?

Ответ: μ_R > μ_{A1} > μ_{A2} > μ_{A3} >μ_P; μ_{A1} + μ_H+ > μ_{A4} >μ_{A3} + μ_H+. При A_{rΣ} = 2 кДж / моль.

2.15. (3 / 1–02). Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходного реагента R в продукт P в процессе, изображенном схемой

$$R \rightleftharpoons A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3 \rightleftharpoons P,$$

$$A_1 + 2 S \rightleftharpoons 2A_4 \rightleftharpoons A_2 + 2 S?$$

Здесь A_i – промежуточные соединения, S – молекула растворителя. Напишите для этой системы выражение для скорости производства энтропии. Как формулируется для данной системы теорема Пригожина о скорости производства энтропии в стационарном состоянии ? В какой мере применима эта теорема для данной системы при температуре 300 К, если сродство брутто-реакции R \Rightarrow P равно 2 кДж / моль? 30 кДж / моль?

2.16. (3 /7–03). Как соотносятся между собой химические потенциалы и концентрации компонентов реакции в стационарном процессе превращения исходного реагента R в продукт P в процессе, изображенном схемой

$$R \stackrel{1}{\Leftarrow} A_1 \stackrel{2}{\Leftarrow} A_2 \stackrel{3}{\Leftarrow} A_3 \stackrel{4}{\Leftarrow} P,$$

$$A_1 + 2S \stackrel{5}{\Leftarrow} 2A_4 \stackrel{6}{\Leftarrow} A_2 + 2S \stackrel{7}{\Leftarrow} A_5?$$

Здесь A_i – промежуточные соединения, S – молекула растворителя. Напишите для этой системы выражение для скорости

производства энтропии. Как формулируется для данной системы теорема Пригожина о скорости производства энтропии в стационарном состоянии? В какой мере применима эта теорема для данной системы при температуре 300 К, если сродство брутто-реакции $R \Rightarrow P$ равно 2 кДж / моль? 30 кДж / моль?

2.17. (5 / 2–02). Для каталитической брутто-реакции А + В → C, осуществляемой по механизму

$$A + K \stackrel{1}{\rightleftharpoons} K_1,$$

$$K_1 + B \stackrel{2}{\rightleftharpoons} C + K,$$

где К – свободная форма активного центра катализатора, а K_1 – его комплекс с субстратом, справедливо уравнение массобаланса

$$[K] + [K_1] = [K]_o.$$

Чему соответствует это уравнение массобаланса при переходе к термодинамической форме записи кинетических уравнений? Напишите выражение для стационарной скорости данной каталитической брутто-реакции через термодинамические параметры.

2.18. (4 / 5–02). Для каталитической брутто-реакции А **≠** В, осуществляемой по механизму

 $A + K \stackrel{1}{\rightleftharpoons} K_1 \stackrel{2}{\rightleftharpoons} K_2 \stackrel{2}{\rightleftharpoons} B + K,$

где К – свободная форма активного центра катализатора, а К₁ и К₂ – его комплекс с субстратом, справедливо уравнение массобаланса

$$[K] + [K_1] + [K_2] = [K]_0.$$

Чему соответствует это уравнение массобаланса при переходе к термодинамической форме записи кинетических уравнений? Напишите выражение для стационарной скорости данной каталитической брутто-реакции через термодинамические параметры. **2.19.** (16.13.) Брутто-реакция H₂ + Cl₂ **∠** 2 HCl осуществляется по цепному механизму через активные интермедиаты – атомарные H и Cl

 $Cl_2 \rightleftharpoons 2 Cl;$ (1)

$$CI + H_2 \rightleftharpoons HCI + H; \tag{2}$$

$$H + Cl_2 \rightleftharpoons HCl + Cl; \tag{3}$$

$$H_2 \rightleftharpoons 2 H.$$
 (4)

Нарисуйте диаграмму химических потенциалов для интермедиатов данной реакции. Является ли стационарное состояние данной реакции устойчивым, если реакция проводится при температуре 400 К и парциальных давлениях P(Cl₂) = P(H₂) = 1 бар, P(HCl) = 2 бар? Из таблиц известно следующее:

Вещество	∆ _f Н⁰ ₂₉₈ , кДж / моль	S° ₂₉₈ , Дж / моль · К	С ^о _{р,298} , Дж / моль · К
H ₂	0	130,52	29,13
Cl ₂	0	222,9	34,94
HCI	-92,3	186,8	29,13

Ответ. Стационарное состояние обычно устойчиво.

3. Соотношения Онзагера

3.1. (2 / 1–02). Какими свойствами обладают коэффициенты взаимности Онзагера? Что можно сказать относительно значений коэффициентов Онзагера, учитывающих взаимовлияние теплопроводности и химических брутто-превращений в пространственно изотропной системе?

Ответ: перекрестные коэффициенты Онзагера равны нулю.

3.2. (4 / 3–96). Для гомогенной изотер-	∧ _> ₽
мической системы написать уравнения	
Онзагера для трех взаимодействующих	
мономолекулярных реакций.	A ← D

Объяснить смысл всех входящих в эти выражения величин и написать известные вам соотношения между ними. Как бу-

дут выглядеть эти уравнения, если концентрация компонента D является стационарной?

OTBET.
$$v_{\Sigma B} = L_{BB}(\tilde{n}_A - \tilde{n}_B) + L_{BC}(\tilde{n}_A - \tilde{n}_C) + L_{BD}(\tilde{n}_A - \tilde{n}_D)$$
 и т. д.,
 $L_{BB} > 0, L_{BC} = L_{CB},$
 $L_{BD} = L_{DB}, L_{CD} = L_{DC}.$

3.3. (5 / 3–96). Для стационарного протекания параллельных реакций, представленной в задаче 16–20, найти значения всех коэффициентов Онзагера, если взаимодействие реакций осуществляется через общий интермедиат X по схеме



OTBET.
$$\begin{split} \mathsf{L}_{\mathsf{BB}} &= (\epsilon_1 \epsilon_2 + \epsilon_2 \epsilon_3 + \epsilon_2 \epsilon_4) / (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_4), \\ \mathsf{L}_{\mathsf{BC}} &= \mathsf{L}_{\mathsf{CB}} = -\epsilon_2 \epsilon_3 / (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_4), \\ \mathsf{L}_{\mathsf{BD}} &= \mathsf{L}_{\mathsf{DB}} = -\epsilon_2 \epsilon_4 / (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_4) \text{ M T. } \mathcal{I}. \end{split}$$

3.4. (16.14.) В реакционноспособной системе в стационарном режиме одновременно протекают параллельные бруттореакции

по механизму

$$A \stackrel{1}{\longleftrightarrow} X \stackrel{2}{\rightleftharpoons} B_{1,}^{B_{1,}}$$

(здесь Х – интермедиат) и диффузия компонентов за счет неоднородности системы.

Найти выражение для модифицированных уравнений Онзагера, описывающих взаимовлияние рассматриваемых брутто-реакций при наличии упомянутой диффузии. Коэффициент диффузии для всех компонентов одинаков.

Ответ. Диффузия не влияет на коэффициенты Онзагера.

$$\begin{split} L_{B_1B_1} &= (\epsilon_1\epsilon_2 + \epsilon_2\epsilon_3) / (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_4), \\ L_{B_1B_2} &= L_{B_2B_1} = -\epsilon_2\epsilon_3 / (\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_4) \text{ M T. } \mathcal{A}. \end{split}$$

3.5. (3 / 5–02). В реакционноспособной системе в стационарном режиме одновременно протекают параллельные брутто-реакции

по механизму

$$A \longleftrightarrow X \Longleftrightarrow Y \overleftrightarrow{B_1}_{B_2}$$

(здесь Х и У – интермедиаты) и диффузия компонентов за счет неоднородности системы.

Найти выражение для модифицированных уравнений Онзагера, описывающих взаимовлияние рассматриваемых брутто-реакций при наличии упомянутой диффузии. Коэффициент диффузии для всех компонентов одинаков.

3.6. (4 / 2–02). В реакционноспособной системе в стационарном режиме одновременно протекают параллельные брутто-реакции

по механизму

$$A \longleftrightarrow X \overleftrightarrow{B_1} B_2$$

(здесь Х и У – интермедиаты) и диффузия компонентов за счет неоднородности системы.

Найти выражение для модифицированных уравнений Онзагера, описывающих взаимовлияние рассматриваемых брутто-реакций при наличии упомянутой диффузии. Коэффициент диффузии для всех компонентов одинаков.

3.7. (16.15.) Найти значение коэффициентов модифицированных уравнений Онзагера для стационарного протекания параллельных бруттореакций осуществляющихся по механизму, включающих об-

щие интермедиаты Х и Ү:



3.8. (3 / 6–02). В реакционноспособной системе в стационарном режиме одновременно протекают параллельные брутто-реакции

$$A_{1} + A_{2} \rightleftharpoons B_{1},$$

$$A_{1} + A_{2} \rightleftharpoons B_{2},$$

$$A_{1} \rightleftharpoons X_{1},$$

$$X_{1} + A_{2} \rightleftharpoons X_{2} \xleftarrow{B_{1}} B_{2}$$

по механизму

(здесь X_i – интермедиаты) и диффузия компонентов за счет пространственной неоднородности системы.

Найти выражение для модифицированных уравнений Онзагера, описывающих взаимовлияние рассматриваемых брутто-реакций при наличии упомянутой диффузии. Коэффициент диффузии для всех компонентов одинаков.

3.9. (16.16.) Брутто-реакция

сопровождается протеканием параллельной брутто-реакции

 $R + A \rightleftharpoons P_2$.

Найти коэффициенты модифицированных уравнений Онзагера для взаимовлияния этих брутто-реакций при их стационарном протекании, если реакции осуществляются по механизму

$$R \stackrel{7}{\Leftarrow} X,$$

$$X \stackrel{2}{\Leftarrow} P_{1},$$

$$X + A \stackrel{3}{\Leftarrow} P_{2},$$

где X – интермедиат. При каких условиях можно ожидать, что вместо образования побочного продукта P₂ он будет расходоваться?

3.10. (4 / 9–03). Брутто-реакция R + A₁ **→** P₁ сопровождается протеканием параллельной брутто-реакции R + A₂ **→** P₂.

Найти коэффициенты модифицированных уравнений Онзагера для взаимовлияния этих брутто-реакций при их стационарном протекании, если реакции осуществляются по механизму

$$R \stackrel{1}{\rightleftharpoons} X,$$

$$A_{1} + X \stackrel{2}{\rightleftharpoons} P_{1},$$

$$R \stackrel{3}{\rightleftharpoons} Y_{1} \stackrel{4}{\rightleftharpoons} Y_{2} \stackrel{2}{\rightleftharpoons} Y_{3} \stackrel{6}{\rightleftharpoons} Y_{4} \stackrel{7}{\rightleftharpoons} Y_{5},$$

$$Y_{5} + A_{2} \stackrel{8}{\rightleftharpoons} P_{2},$$

где X и Y_i – интермедиаты. При каких условиях можно ожидать, что вместо образования побочного продукта P_2 он будет расходоваться?

3.11. (16.17.) Найти значение коэффициентов модифицированных уравнений Онзагера для стационарного протекания параллельных брутто-реакций

 $R \rightleftharpoons P_1 + P_3, \\ \swarrow P_2$

осуществляющихся по механизму, включающему общие интермедиаты Х и Ү:

$$R \stackrel{7}{\Leftarrow} X,$$

$$X \stackrel{2}{\Leftarrow} P_1 + Y,$$

$$X \stackrel{3}{\Leftarrow} P_2,$$

$$Y \stackrel{2}{\Leftarrow} P_3.$$

3.12. (5 / 7–03). Найти значение коэффициентов модифицированных уравнений Онзагера для стационарного протекания параллельных брутто-реакций



осуществляющихся по механизму, включающему интермедиаты Х_і и У_і:

$$R_{1} \stackrel{1}{\rightleftharpoons} X_{1} \stackrel{2}{\rightleftharpoons} X_{2} \stackrel{3}{\rightleftharpoons} X_{3},$$

$$X_{3} + R_{2} \stackrel{4}{\rightleftharpoons} Y_{1} \stackrel{5}{\rightleftharpoons} Y_{2} \stackrel{6}{\rightleftharpoons} Y_{3} \stackrel{7}{\rightleftharpoons} Y_{4} \stackrel{8}{\rightleftharpoons} Y_{5} \stackrel{9}{\rightleftharpoons} Y_{6},$$

$$Y_{6} \stackrel{10}{\rightleftharpoons} P_{1},$$

$$Y_{6} \stackrel{11}{\Leftarrow} P_{2}.$$

3.13. (5 / 8–03). Найти значение коэффициентов модифицированных уравнений Онзагера для стационарного протекания параллельных брутто-реакций



осуществляющихся по механизму, включающему интермедиаты X_i и Y_i:

$$R_{1} \stackrel{\uparrow}{\rightleftharpoons} X_{1} \stackrel{2}{\rightleftharpoons} X_{2},$$

$$X_{2} + R_{2} \stackrel{3}{\rightleftharpoons} Y_{1} \stackrel{4}{\rightleftharpoons} Y_{2},$$

$$Y_{2} \stackrel{5}{\rightleftharpoons} P_{1},$$

$$Y_{2} \stackrel{6}{\rightleftharpoons} P_{2}.$$

3.14. (5 / 1–02). Найти значение коэффициентов модифицированных уравнений Онзагера для стационарного протекания R₁ + R₂ → P₁,

параллельных брутто-реакций

осуществляющихся по механизму, включающему интермедиаты X и Y:

$$R_{1} \stackrel{1}{\rightleftharpoons} X,$$

$$X + R_{2} \stackrel{2}{\rightleftharpoons} Y,$$

$$Y \stackrel{3}{\rightleftharpoons} P_{1},$$

$$Y \stackrel{4}{\Leftarrow} P_{2}.$$

► P₂

3.15. (5 / 7–02). Найти значение коэффициентов модифицированных уравнений Онзагера для стационарного протекания параллельных брутто-реакций

$$R \rightleftharpoons P_1 + P_3, \\ \bowtie P_2 + P_3$$

осуществляющихся по механизму, включающих общие интермедиаты X и Y:

$$R \stackrel{1}{\Leftarrow} X + P_3,$$

$$X \stackrel{2}{\Leftarrow} Y,$$

$$Y \stackrel{3}{\Leftarrow} P_1,$$

$$Y \stackrel{4}{\Leftarrow} P_2.$$

3.16. (4 / 3–97). Биотехнологический синтез фермента АНD₈₀ осуществляется хорошо клонированным штаммом микроорганизмов в ходе процессов, сопряженных с реакцией ассимиляции глюкозы, которая характеризуется химическим сродством 42 кДж / моль. Оцените, с какой скоростью должна происходить ассимиляция глюкозы в замкнутом ферментере с температурой 37 °C, если скорость убывания энтропии в ферментере, за счет реакции синтеза фермента составляет 8 Дж / ч · К.

4. Устойчивость брутто-реакций

4.1. (16.18.) Найти, является ли устойчивым стационарное состояние автокаталитической реакции

$$C_1 + 2 C_2 \xrightarrow{k_+} 2 C_1 + P$$

по концентрациям реагентов С₁ и С₂.

Ответ. По концентрации C₁ стационарное состояние устойчиво при $\widetilde{n}_1 > \widetilde{n}_2^2/2\widetilde{n}_P$. По концентрации C₂ стационарное состояние устойчиво всегда.

4.2. (4 / 3–95). Найти, при каких соотношениях между концентрациями реагентов A и B обратимая автокаталитическая реакция A + B $\stackrel{k_1}{\longleftarrow}$ 2A может находиться в устойчивом стационарном состоянии по реагенту A. Как зависит это соотношение от абсолютной величины констант скорости?

Ответ. Стационарное состояние устойчиво при $\widetilde{n}_{A}>\widetilde{n}_{B}/2$. Устойчивость не зависит от абсолютного значения констант скорости.

4.3. (6 / 3–97). Определить условия устойчивости элементарной реакции

2 A + B ≠ 3 B + C

по компонентам А, В и С.

4.4. (3 / 11–02). Могут ли возникнуть осцилляции или иные виды неустойчивости по интермедиатам при протекании автокаталитической брутто-реакции A + B → 2B, осуществляющейся по схеме

где X – интермедиат? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции 20 кДж / моль. Ответ аргументируйте.

4.5. (3 / 3–02). Могут ли возникнуть осцилляции или иные виды неустойчивости по интермедиатам при протекании автокаталитической брутто-реакции A + B → 2B, осуществляющейся по схеме

где X – интермедиат? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции 20 кДж / моль. Ответ аргументируйте.

4.6. (3 / 8–02). Могут ли возникнуть осцилляции или иные виды неустойчивости по интермедиатам при протекании автокаталитической брутто-реакции A + 2 B → 3 B, осуществляющейся по схеме

$$A \rightleftharpoons X,$$

$$X \rightleftharpoons Y,$$

$$Y + 2B \rightleftharpoons 3B,$$

где X и Y – интермедиаты? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции 20 кДж / моль. Ответ аргументируйте.

4.7. (3 / 12–02). Могут ли возникнуть осцилляции или иные виды неустойчивости по интермедиатам при протекании авто-каталитической брутто-реакции A + B → 2 B + C, осуществляющейся по схеме

$$A \rightleftharpoons 2X + C,$$

2X + B \rightleftharpoons 2B,

где X – интермедиат? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции 20 кДж / моль. Ответ аргументируйте.

4.8. (3 / 10–02). Могут ли возникнуть осцилляции или иные виды неустойчивости по интермедиатам при протекании авто-каталитической брутто-реакции A + B → 2 B + C, осуществляющейся по схеме

где X и Y – интермедиаты? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции 20 кДж / моль. Ответ аргументируйте. **4.9.** (3 / 4–02). Могут ли возникнуть осцилляции по интермедиатам при протекании брутто-реакции A + 4 C \rightarrow 2 B, осуществляющейся по схеме

$$\begin{array}{l} A + X \rightleftharpoons 3 X, \\ X + 2 C \rightleftharpoons B, \end{array}$$

где X – интермедиат? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции 20 кДж / моль. Ответ аргументируйте.

4.10. (**3** / 1–99). Могут ли возникнуть осцилляции при протекании брутто-реакции А → В, осуществляющейся по схеме

$$A \rightleftharpoons X,$$

X+A+B \rightleftharpoons Y+2B,
Y+A \rightleftharpoons X+B,

где X и Y – интермедиаты? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции 20 кДж / моль.

4.11. (3 / 4–00). Могут ли возникнуть осцилляции или иные виды неустойчивости по интермедиатам при протекании автокаталитической брутто-реакции A + 2 B → 3 B, осуществляющейся по схеме

где X – интермедиат? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции 20 кДж / моль. Ответ аргументируйте.

4.12. (16.19.) Могут ли возникнуть осцилляции по интермедиатам при протекании брутто-реакции А → В, осуществляющейся по схеме

где X и Y – интермедиаты? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции 20 кДж / моль.

Ответ. Не могут.

4.13. (**3** / 9–02). Могут ли возникнуть осцилляции при протекании брутто-реакции А → В, осуществляющейся по схеме

где X и Y – интермедиаты? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции: *а*) 2 кДж / моль; *б*) 20 кДж / моль.

4.14. (16.21.) Могут ли возникнуть осцилляции по интермедиатам при протекании брутто-реакции А → В, осуществляющейся по схеме

где X и Y – интермедиаты? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции: *а*) 2 кДж / моль; *б*) 20 кДж / моль.

Ответ. В ситуации *а* – не могут, в ситуации *б* – могут.

4.15. (**3** / 13–02). Могут ли возникнуть осцилляции при протекании брутто-реакции А → В, осуществляющейся по схеме

где X и Y – интермедиаты? Реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции: *а*) 2 кДж / моль; *б*) 20 кДж / моль.

5. Фазовое состояние интермедиатов брутто-реакций

5.1. (7 / Э–98). Превращение аморфного углерода в графит происходит на частицах железного катализатора через промежуточное растворение углерода в железе и его последующую выкристаллизацию в виде графита, причем последний процесс является лимитирующим, т. е. кинетически необратимым. Найти, в каком состоянии (жидком или твердом) будет частица катализатора в ходе каталитической реакции при температурах 800, 1000, 1200, 1400 К, если известно, что чистое железо плавится при 1820 К, точка эвтектики раствора углерода в железе при его равновесии с графита 0.17, а химический потенциал аморфного углерода при обсуждаемых температурах превышает химический потенциал графита на 12 кДж / моль. Раствор углерода в железе считать идеальным.

5.2. (16.22.) Могут ли образовываться углеродные отложения (кокс) в ходе стационарного протекания каталитической брутто-реакции

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3 H_2$$
,

осуществляющейся по механизму

$$CH_4 \rightleftharpoons C_1 + 2 H_2;$$
 (1)
 $C_1 + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2,$ (2)

где C₁ – углерод-содержащий интермедиат, способный кристаллизоваться с образованием графита? Условия проведения процесса: температура 1000 К, $p(CH_4) = p(CO) = 1$ бар, $p(H_2O) = 10$ бар, $p(H_2) = 3$ бар.

Из справочников известно следующее:

Вещество	∆ _f H⁰ ₂₉₈ , кДж / моль	S° ₂₉₈ , Дж / моль · К	ρ, г / см ³
графит	0	5,740	2,265
CH ₄	-74,85	186,19	—
H ₂	0	130,52	—
CO	-110,52	197,54	—
H ₂ O (г)	-241,82	188,72	—

Рассмотреть отдельно ситуации, когда скорость-лимитирующей стадией является: *a*) реакция (*1*); *б*) реакция (*2*).

Ответ. В ситуации *а* – нет, в ситуации *б* – да.

5.3. (5 / 9–02). Могут ли образовываться углеродные отложения (кокс в виде графита) в ходе стационарного протекания каталитической брутто-реакции

$$CH_4 + 2 H_2O \implies CO_2 + 4 H_2;$$

осуществляющейся по механизму

$$CH_4 \rightleftharpoons C_1 + 2 H_2, \tag{1}$$

 $C_1 + 2 H_2 O \rightleftharpoons CO_2 + 2 H_2,$ (2)

где C_1 – углерод-содержащий интермедиат, способный кристаллизоваться с образованием графита? Условия проведения процесса: температура 800 К, $p(CH_4) = p(CO_2) = 0,5$ бар, $p(H_2O) = 1$ бар, $p(H_2) = 3$ бар.

Из справочников известно следующее:

Вещество	∆ _f H⁰ ₂₉₈ , кДж / моль	S⁰ ₂₉₈ , Дж / моль · К	ρ, г / см³
Графит	0	5,740	2,265
CH ₄	-74,85	186,19	-
H ₂	0	130,52	-
CO_2	-393,51	213,68	-
H ₂ O (г)	-241,82	188,72	

Рассмотреть отдельно ситуации, когда скорость-лимитирующей стадией является: *a*) реакция (1); *б*) реакция (2).

5.4. (5 / 13–02). Могут ли образовываться углеродные отложения (кокс в виде графита) в ходе стационарного протекания каталитической брутто-реакции

$$CH_4 + 2 H_2O \implies CO_2 + 4 H_2$$
,

осуществляющейся по механизму

$$CH_4 \rightleftharpoons C_1 + 2 H_2; \tag{1}$$

 $C_1 + 2 H_2 O \rightleftharpoons CO_2 + 2 H_2,$ (2)

где С1 – углерод-содержащий интермедиат, способный кристаллизоваться с образованием графита. Условия проведепроцесса: температура 900 К, $p(CH_4) =$ 0.5 бар. ния $p(CO_2) = 0$, $p(H_2O) = 10$ dap, $p(H_2) = 3$ dap.

Из справочников известно следующее:

Вещество	∆ _f Н⁰ ₂₉₈ , кДж / моль	S⁰ ₂₉₈ , Дж / моль · К	ρ, г / см ³
Графит	0	5,740	2,265
CH_4	-74,85	186,19	_
H ₂	0	130,52	_
CO ₂	-393,51	213,68	—
H ₂ O (г)	-241,82	188,72	

Рассмотреть отдельно ситуации, когда скорость-лимитирующей стадией является: а) реакция (1); б) реакция (2).

5.5. (6 / 3-98). Реакция диспропорционирования СО на кобальтовом катализаторе протекает по механизму

$$\begin{array}{c} 2 \text{ CO} \rightarrow \text{C}_{\text{p}} + \text{CO}_{2}, \\ \\ \text{C}_{\text{p}} \rightarrow \text{C}_{\text{rp}}, \end{array} \end{array}$$

где C_p – углерод, растворенный в частицах Со, С_{гр} – фаза графита на поверхности катализатора. Найти максимально и минимально возможные концентрации углерода, растворенного в кобальте в ходе протекания реакции при Т = 800 К, если

р_{со} = р_{со2} = 0.5 бар, $\mu^0_{CO,800}$ = –245 кДж / моль, $\mu^0{}_{\text{CO}_{2},800}$ = –512 кДж / моль, $\mu^0{}_{\text{C}_{\text{гр}},800}$ = –5 кДж / моль, μ_{C_n,800} = 20 + 0.001*RTIn(х) кДж / моль.

Здесь х – мольная доля углерода, растворенного в кобальте. Ответ. $\mu_{C_P}(max) = 2\mu_{CO} - \mu_{CO_2}; \ \mu_{C_P}(min) = \mu_{C_{r_D}}.$

5.6. (5 / 9-03). Реакция диспропорционирования СО на железном катализаторе протекает по механизму

$$2 \text{ CO} \rightarrow \text{C}_{p} + \text{CO}_{2}$$
,

 $C_p \rightarrow C_{rp}$,

где C_p – углерод, растворенный в частицах железа, C_{rp} – фаза графита на поверхности катализатора. Найти максимально и минимально возможные концентрации углерода, растворенного в железе в ходе протекания реакции при T = 800 K, если $p_{CO} = p_{CO_2} = 1$ бар, $\mu^o_{CO,800} = -245$ кДж / моль, $\mu^o_{CO,800} = -512$ кДж / моль, $\mu^o_{C_{rp},800} = -5$ кДж / моль, $\mu^o_{C_{p},800} = 25$ + RTIn(x) кДж / моль; здесь х – мольная доля углерода, растворенного в железе.

5.7. (16.23.) Каталитическое превращение А → В, А → С на гетерогенном катализаторе идет через общий поверхностный интермедиат Х по схеме, представленной справа.



Допирование катализатора некоторой примесью понижает концентрацию активных центров К. При каком условии такое допирование повысит селективность процесса в отношении вещества В? Считать, что химический потенциал $\mu_{\rm K} = \mu_{\rm K}^{\rm o} + {\rm RT} \ln ([{\rm K}]).$

Ответ. Для данной схемы реакции селективность не изменится.

5.8. (5 / 1–99) Может ли образоваться твердый осадок AgCI по реакции

$$AgNO_3 + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow + NO_3^-$$
,

если Ад⁺ одновременно участвует в реакции

$$2 \operatorname{Ag}^{+} + \operatorname{H}_2 \rightleftharpoons {X_i} \rightleftharpoons 2 \operatorname{Ag} + 2\operatorname{H}^{+},$$

где {X_i} – интермедиаты восстановления Ag⁺.

Ответ аргументировать.

Концентрация реактантов: $[AgNO_3] = 10^{-4} \text{ M}, [Cl^-] = 10^{-2} \text{ M}, p(H_2) = 1 \text{ бар, pH} = 3. ПР(AgCl) = 10^{-10} \text{ M}^2.$

Ответ. Может.

5.9. (5 / 4–02). Может ли образоваться твердый осадок AgCI по реакции

 $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl\downarrow$,

если Ад⁺ одновременно участвует в реакции

$$\mathsf{Ag}^{+} + \frac{1}{2} \mathsf{H}_2 \rightleftharpoons \{\mathsf{X}_i\} \rightleftharpoons \mathsf{Ag} + \mathsf{H}^{+},$$

где $\{X_i\}$ – интермедиаты восстановления Ag^+ .

Ответ аргументировать.

Концентрация реактантов: $[Ag^+] = 10^{-3} \text{ M}, [Cl^-] = 10^{-3} \text{ M}, p(H_2) = 1 \text{ бар, pH} = 3. ПР(AgCl) = <math>10^{-10} \text{ M}^2$.

5.10. (16.25.) Известно, что для получения алмаза из графита требуется очень высокое (в десятки тысяч бар) давление. Нужны ли столь же высокие давления для получения алмаза путем разложения метана по реакции CH₄ \rightleftharpoons C + 2 H₂?

Какие температуры требуется при этом использовать? Из справочников известно следующее:

Вещество	∆ _f Н ^о ₂₉₈ , кДж / моль	S° ₂₉₈ , Дж / моль ⋅ К	ρ, г / см ³
Графит	0	5,740	2,265
Алмаз	1,828	2,833	3,515
CH ₄	-74,85	186,19	-
H ₂	0	130,52	_

Ответ. Алмаз может получаться всегда при

 $\mu_{CH_4} - 2 \mu_{H_2} > \mu_{алмаз}.$

5.11. (4 / 7–02). Известно, что для получения алмаза из графита требуется очень высокое (в десятки тысяч бар) давление. Нужны ли столь же высокие давления для получения алмаза путем разложения СО по реакции 2 СО \rightleftharpoons C + CO₂?

Какие температуры требуется при этом использовать? Считать, что давления СО и СО₂ равны 1 бар.

Вещество	∆ _f Н⁰ ₂₉₈ , кДж / моль	S⁰ ₂₉₈ , Дж / моль · К	ρ, г / см ³
Графит	0	5,740	2,265
Алмаз	1,828	2,833	3,515
CO	-110,52	197,54	_
CO ₂	-393,51	213,68	—

Из справочников известно следующее:

6. Функции Ляпунова

6.1. (4 / 8–02). Напишите функцию Ляпунова, минимизирующуюся при стационарном протекании брутто-реакции

$$A \rightleftharpoons B + C$$
,

которая осуществляется по механизму

$$A \stackrel{\checkmark}{=} X,$$

$$X \stackrel{2}{=} B + Y,$$

$$Y \stackrel{3}{=} C.$$

Здесь Х и Ү – интермедиаты.

$$\textbf{Otbet.} \ \Phi = \ \frac{\epsilon_1}{\widetilde{n}_B} (\widetilde{n}_A - \widetilde{n}_X)^2 + \frac{\epsilon_1}{\widetilde{n}_B} (\widetilde{n}_X - \widetilde{n}_B \cdot \widetilde{n}_Y)^2 + \epsilon_3 (\widetilde{n}_Y - \widetilde{n}_C)^2 \ .$$

6.2. (4 / 10–02). Напишите функцию Ляпунова, минимизирующуюся при стационарном протекании брутто-реакции

которая осуществляется по механизму

$$A \stackrel{1}{\checkmark} X,$$

$$X \stackrel{2}{\neq} B + Y,$$

$$Y \stackrel{3}{\neq} Z,$$

$$Z \stackrel{4}{\neq} C.$$

Здесь Х, Ү и Z – интермедиаты.

6.3. (4 / 11–02). Напишите функцию Ляпунова, минимизирующуюся при стационарном протекании брутто-реакции

$$A \rightleftharpoons B + C + D$$
,

которая осуществляется по механизму

$$A \stackrel{7}{\Leftarrow} X,$$

$$X \stackrel{2}{\Leftarrow} B + D + Y,$$

$$Y \stackrel{3}{\Leftarrow} C.$$

Здесь Х и Ү – интермедиаты.

6.4. (4 / 12–02). Напишите функцию Ляпунова, минимизирующуюся при стационарном протекании брутто-реакции

 $A \rightleftharpoons B + C + D$,

которая осуществляется по механизму

$$A \stackrel{\checkmark}{=} X + B,$$

$$X \stackrel{2}{=} D + Y,$$

$$Y \stackrel{3}{=} C.$$

Здесь Х и Ү – интермедиаты.

6.5. (16.27.) Напишите функцию Ляпунова, минимизирующуюся при стационарном протекании каталитической бруттореакции

которая осуществляется по механизму

$$A + K \stackrel{\prime}{\rightleftharpoons} X,$$

 $X \stackrel{2}{\clubsuit} B + C + K.$

Здесь К – свободная форма активного центра катализатора, X – каталитический интермедиат.

Other.
$$\Phi = \epsilon_1 \left(\frac{\widetilde{n}_X}{\widetilde{n}_K} - \widetilde{n}_A \right)^2 + \epsilon_2 \left(\frac{\widetilde{n}_X}{\widetilde{n}_K} - \widetilde{n}_B \cdot \widetilde{n}_C \right)^2.$$

6.6. (**4** / 1–99), (**4** / 4–00). Напишите функцию Ляпунова, минимизирующуюся при стационарном протекании бруттореакции

$$A \rightleftharpoons B + C$$
,

которая осуществляется по механизму

$$A \stackrel{1}{\swarrow} X,$$

$$X \stackrel{2}{\twoheadrightarrow} B + Y.$$

$$Y \stackrel{3}{\twoheadrightarrow} C.$$

где X и Y – интермедиаты? Можно ли пользоваться этой функцией, если реакция протекает при температуре 300 К; сродство брутто-реакции 20 кДж / моль.

6.7. (4 / 3–02). Напишите функцию Ляпунова, минимизирующуюся при стационарном протекании брутто-реакции

 $A + B \rightleftharpoons C + D$,

которая осуществляется по механизму

$$A + B_2 \stackrel{}{=} X,$$

$$X_3 \stackrel{}{=} Y,$$

$$Y \stackrel{}{=} C + D,$$

$$Y \stackrel{4}{=} Z.$$

Здесь X, Y и Z – интермедиаты.

6.8. (4 / 13–02). Напишите функцию Ляпунова, минимизирующуюся при стационарном протекании брутто-реакции

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$
,

которая осуществляется по механизму

$$A \stackrel{7}{\checkmark} X,$$

B+X \stackrel{2}{\leadsto} C+Y,
Y \stackrel{3}{\checkmark} D.

Здесь Х и Ү – реакционные интермедиаты.

6.9. (**4** / 9–02). Напишите функцию Ляпунова, минимизирующуюся при стационарном протекании брутто-реакции

$$A + B \rightleftharpoons C + D + E$$
,

которая осуществляется по механизму

$$A + B \stackrel{1}{\Leftarrow} X,$$

$$X \stackrel{2}{\Leftarrow} C + D + Y,$$

$$Y \stackrel{3}{\Leftarrow} E.$$

Здесь Х и Ү – реакционные интермедиаты.

6.10. (4 / 4–02). Напишите функцию Ляпунова, минимизирующуюся при стационарном протекании брутто-реакции

$$A \rightleftharpoons B + C + D$$
,

которая осуществляется по механизму

$$A \stackrel{\checkmark}{\leftarrow} X,$$

$$X \stackrel{2}{\leftarrow} Y + B,$$

$$Y \stackrel{3}{\leftarrow} Z + C,$$

$$Z \stackrel{4}{\leftarrow} D.$$

Здесь Х, Ү и Z – интермедиаты.

7. Скорость-лимитирующие стадии, скоростьопределяющие параметры и кажущаяся энергия активации брутто-процессов

7.1. (4 / 8-03). Кинетически необратимый брутто-процесс

$$R_1 + R_2 \rightarrow P_1 + P_2$$

протекает в стационарном режиме и описывается схемой

$$\begin{array}{rcl} \mathsf{R}_1 & \stackrel{\scriptscriptstyle \&_1}{\Leftarrow} & \mathsf{X}_1 + \mathsf{P}_1, \\ \mathsf{R}_2 + \mathsf{X}_1 & \stackrel{\scriptscriptstyle \&_2}{\Leftarrow} & \mathsf{P}_2, \end{array}$$

где Х₁ – интермедиат.

При каких соотношениях между скорость-определяющими параметрами можно считать кинетически необратимой: *а*) первую элементарную стадию; *б*) вторую стадию.

Найти кажущуюся энергию активации брутто-реакции для обеих ситуаций.

7.2. (4 / 4–00). Брутто-реакция R → P осуществляется по цепочке превращений

 $R \rightleftharpoons X_1 \rightleftharpoons X_2 \rightleftharpoons P$,

для которой известны стандартные энтальпии образования интермедиатов X_i и соответствующих переходных состояний (указаны цифрами):



Каково значение наблюдаемой энергии активации для стационарного протекания кинетически необратимого бруттопроцесса R → P, если скорость-контролирующей стадией является:

a) реакция R ≠ X₁; б) реакция X₁ ≠ X₂; в) реакция X₂ ≠ P?

7.3. (5 / 3–02). Брутто-реакция R → P осуществляется по цепочке превращений

 $R \rightleftharpoons X_1 \rightleftharpoons X_2 \rightleftharpoons P$,

для которой известны стандартные энтальпии образования интермедиатов X_i и соответствующих переходных состояний (указаны цифрами):



Каково значение наблюдаемой энергии активации для стационарного протекания брутто-процесса R \rightarrow P, если скорость-контролирующей стадией является:

a) реакция R ≠ X₁; б) реакция X₁ ≠ X₂; в) реакция X₂ ≠ P?

7.4. (5 / 8–02). Брутто-реакция R → P осуществляется при температуре 300 K по цепочке превращений

 $\mathsf{R} \rightleftharpoons \mathsf{X}_1 \rightleftharpoons \mathsf{X}_2 \rightleftharpoons \mathsf{P},$

для которой известны стандартные энтальпии образования интермедиатов X_i и соответствующих переходных состояний (указаны цифрами):



Каково значение наблюдаемой энергии активации для стационарного протекания кинетически необратимого брутто-процесса R \rightarrow P, если скорость-контролирующей стадией является:

а) реакция R \rightleftharpoons X₁; б) реакция X₁ \rightleftharpoons X₂; в) реакция X₂ \rightleftharpoons P?

7.5. (5 / 10–02). Брутто-реакция $R_1 + R_2 \rightarrow P$ осуществляется при температуре 300 К по цепочке превращений

$$R_1 \stackrel{1}{\Leftarrow} Y,$$

$$Y + R_2 \stackrel{2}{\Leftarrow} X_1 \stackrel{3}{\Rightarrow} X_2 \stackrel{4}{\Leftarrow} P,$$

для которой известны стандартные энтальпии образования интермедиатов X_i и Y и и соответствующих переходных состояний (указаны цифрами):



Каково значение наблюдаемой энергии активации для стационарного протекания кинетически необратимого бруттопроцесса R₁ + R₂ → P, если скорость-контролирующей стадией брутто-процесса является:

а) реакция Y + R₂ \rightleftharpoons X₁; б) реакция X₁ \rightleftharpoons X₂; в) реакция X₂ \rightleftharpoons P?

7.6. (5 / 11–02). Брутто-реакция $R \rightarrow P_1 + P_2$ осуществляется по цепочке превращений

$$R \rightleftharpoons X_1 \rightleftharpoons X_2 \rightleftharpoons P_1 + Y,$$
$$Y \rightleftharpoons P_2,$$

для которой известны стандартные энтальпии образования интермедиатов X_i и Y соответствующих переходных состояний (указаны цифрами):



Каково значение наблюдаемой энергии активации для стационарного протекания брутто-процесса R \rightarrow P₁ + P₂, если скорость-контролирующей стадией является:

а) реакция R \rightleftharpoons X₁; б) реакция X₁ \rightleftharpoons X₂; в) реакция X₂ \rightleftharpoons P₁ + Y, е) реакция Y \rightleftharpoons P₂?

7.7. (5 / 12–02). Брутто-реакция $R \rightarrow P_1 + P_2$ осуществляет-ся по цепочке превращений

$$R \stackrel{1}{\rightleftharpoons} X \stackrel{2}{\rightleftharpoons} P_1 + Y,$$

$$Y \stackrel{3}{\rightleftharpoons} P_2,$$

для которой известны стандартные энтальпии образования интермедиатов X и Y соответствующих переходных состояний (указаны цифрами):



Каково значение наблюдаемой энергии активации для стационарного протекания брутто-процесса R \rightarrow P₁ + P₂, если скорость-контролирующей стадией является:

а) реакция $R \rightleftharpoons X_1$; б) реакция $X_1 \oiint P_1 + Y$, в) реакция $Y \oiint P_2$?

7.8. (4 / 7-03). Кинетически необратимый брутто-процесс

$$R_1 + R_2 \ \rightarrow \ P$$

протекает в стационарном режиме и описывается схемой

$$R_1 \stackrel{\mathcal{E}_1}{\Leftarrow} X,$$

$$R_2 + X \stackrel{\mathcal{E}_2}{\Leftarrow} P_2,$$

где Х – интермедиат.

При каких соотношениях между скорость-определяющими параметрами можно считать кинетически необратимой: *а*) первую элементарную стадию; б) вторую стадию.

Найти кажущуюся энергию активации брутто-реакции для обеих ситуаций.

7.9. (4 / 1–02). Кинетически необратимый брутто-процесс

$$R_1 + R_2 \rightarrow P_1 + P_2$$

протекает в стационарном режиме и описывается схемой

$$\begin{array}{rcl} R_1 \stackrel{\underset{\scriptstyle \leftarrow}{\scriptstyle \leftarrow}}{\scriptstyle \leftarrow} & X + P_1, \\ R_2 + X \stackrel{\underset{\scriptstyle \leftarrow}{\scriptstyle \leftarrow}}{\scriptstyle \leftarrow} & P_2, \end{array}$$

где Х – интермедиат.

При каких соотношениях между скорость-определяющими параметрами можно считать кинетически необратимой: а) первую элементарную стадию; б) вторую стадию; в) обе стадии одновременно?

Найти кажущуюся энергию активации брутто-реакции для обеих ситуаций.

7.10. (4 / 6–02). Каталитическая кинетически необратимая брутто-реакция А → В осуществляется по механизму

$$A + K \stackrel{1}{\rightleftharpoons} K_1 \stackrel{2}{\rightleftharpoons} B + K,$$

где К – свободная форма активного центра катализатора, а К₁ – его комплекс с субстратом.

Напишите выражение для стационарной скорости данной каталитической брутто-реакции через термодинамические параметры и найдите зависимость кажущейся энергии активации от значащих термодинамических параметров отдельных элементарных стадий и термализованных реагентов. Рассмотреть возможные предельные ситуации.
8. Энтропия и информация

8.1. (7 / Э–96). Какая минимальная тепловая мощность должна выделяться при работе ЭВМ с тактовой частотой 1 Гигафлоп, если в каждом цикле перерабатывается информация 32 бита.

Библиографический список

Бажин Н. М. и др. Термодинамика для химиков / Н. М. Бажин, В. А. Иванченко, В. Н. Пармон. М.: Химия, 2000. 300 с.

Бажин Н. М. и др. Термодинамика для химиков / Н. М. Бажин, В. А. Иванченко, В. Н. Пармон. 2-е изд. М: КолосС, 2004.

Пуртов П. А. Введение в неравновесную химическую термодинамику. Новосибирск: НГУ, 2000.

Бокштейн Б. С., Менделев М. И. Краткий курс физической химии. М.: ЧеРо, 1999. 230 с.

Рубин А. Б. Биофизика. М.: Высш. шк., 1987. Т. 1: Теоретическая биофизика. 319 с.

Рубин А. Б. Термодинамика биологических процессов. М.: Издво МГУ, 1976. 239 с.

Базаров И. П. Термодинамика. М.: Высш. шк., 1991. 376 с.

Базаров И. П. и др. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика / И. П. Базаров, Э. В. Геворкян, П. Н. Николаев. М.: Изд-во МГУ, 1989. 240 с.

Базаров И. П. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. М.: Изд-во МГУ, 1979.

Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.

Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М: Мир, 1973. 500 с.

Дьярмати И. Неравновесная термодинамика. Теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974. 404 с.

Стратонович Р. Л. Нелинейная неравновесная термодинамика. М.: Наука, 1985. 480 с.

Кайзер Дж. Статистическая термодинамика неравновесных процессов. М.: Мир, 1990. 608 с. **Кеплен С. Р., Эссиг Э.** Биоэнергетика и линейная термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1986. 382 с.

Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. М.: Прогресс, 1986. 432 с.

Булатов Н. К., Лундин А. Б. Термодинамика необратимых физико-химических процессов. М.: Химия, 1984. 334 с.

Окунев А. Г., Пармон В. Н. Использование термодинамической записи кинетических уравнений для анализа обратимых процессов. Функционал стационарного состояния // Кинетика и катализ. 1997. Т. 38. С. 644.

Фокс Р. Энергия и эволюция жизни на Земле. М.: Мир, 1992. 216 с.

Эйген М. Самоорганизация материи и эволюция биологических макромолекул. М.: Мир, 1973.

Эйген М., Винклер Р. Игра жизни. М.: Мир, 1979. 96 с.

Агеев Е. П. Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах. М.: Изд-во МГУ, 1999.

Слинько М. Г. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. Новосибирск: ИК СО РАН, 2004.

Оглавление

Предисловие	3
Основные обозначения	. 5
Введение	6
Глава 1. Описание систем в термодинамике неравновесных процессов	12
§ 1.1. Определения	12
§ 1.2. Второе начало термодинамики в открытых системах	18
 1.2.1. Изменение энтропии открытой системы 1.2.2. Неравновесные системы с изотропными и постоян- ными во времени температурой и давлением. Значение величины d_iS для однородной гомогенной системы 	18
при наличии химических превращений 1.2.3. Термодинамическое сопряжение процессов	22 25
§ 1.3. Движущие силы и скорости необратимых термоди- намических процессов и соотношения между ними	28
1.3.1. Потоки термодинамических параметров и термоди- намические силы	28
§ 1.4. Потоки и термодинамические силы в пространствен- но однородных химически реакционноспособных системах	29
1.4.1. «Термодинамическая» форма записи кинетических уравнений	30
1.4.2. Связь между стационарной скоростью и термоди- намическими силами для стехиометрического брутто- процесса, являющегося совокупностью элементарных реакций	38
§ 1.5. Кинетико-термодинамический анализ стационарного протекания сложных брутто-реакций	53

	1.5.1. Независимость стационарной скорости некаталити- ческой реакции от стандартных значений термодинами- ческих параметров интермедиатов	53
	реакций	55
	1.5.3. Скорость-лимитирующая, скорость-определяющая и скорость-контролирующая стадии при стационарном протекании брутто-реакции. Скорость-определяющие параметры	57
	1.5.4. Скорость-определяющие параметры для последо- вательности мономолекулярных реакций	60
	1.5.5. Нахождение кажущейся энергии активации брутто-процесса	64
	1.5.6. Нахождение скорость-определяющих стадий, ско- рость-определяющих параметров и кажущейся энергии активации для простых схем брутто-превращений	66
	1.5.7. Схемы каталитических превращений	71
	1.5.8. Примеры качественного анализа стационарного состояния брутто-процессов	92
§ 1.6.	Термодинамические силы в системах с пространст- венной неоднородностью	94
	1.6.1. Расчет термодинамических сил в системах с пространственной неоднородностью	95
	1.6.2. Примеры расчета термодинамических сил в про- странственно-неоднородных системах	97
Глав (лине	а 2. Термодинамика систем вблизи равновесия ейная неравновесная термодинамика)1	03
§ 2.1.	Соотношение между величиной потока и термоди- намической силой вблизи термодинамического равновесия	03
§ 2.2.	Взаимодействие термодинамических процессов и линейные соотношения Онзагера	05
§ 2.3.	Примеры взаимодействующих процессов 1	08

	2.3.1. Транспорт вещества через мембрану при наличии осмоса	108
	2.3.2. Активный транспорт вещества через мембрану	110
	2.3.3. Примеры сопряженных процессов в пространственно-неоднородных системах	112
	2.3.4. Модифицированные уравнения Онзагера для сопряженных химических превращений вдали от равновесия	119
	2.3.5. Примеры нахождения коэффициентов взаимности Онзагера для параллельных брутто-реакций с общими интермедиатами	125
§ 2.5.	Термодинамические критерии достижения и устой- чивости стационарных состояний	137
	2.5.1. Критерий эволюции (теорема) Пригожина для систем, близких к термодинамическому равновесию	138
	2.5.2. Устоичивость стационарного состояния волизи равновесия	141
§ 2.6.	Термодинамика метаболических циклов и направление эволюции живых систем	143
§ 2.7.	Термодинамика каталитических циклов	146
§ 2.8.	Самостоятельные упражнения	147
Глав (нели	а 3. Термодинамика систем вдали равновесия інейная неравновесная термодинамика)	149
§ 3.1.	Термодинамический и кинетический подходы к описанию эволюции систем	151
§ 3.2.	Общие критерии устойчивости стационарных состояний	154
§ 3.3.	Химически реакционноспособные системы вдали от термодинамического равновесия	158
	3.3.1. Функционалы стационарного состояния (функция Ляпунова) химически реакционноспособных систем вдали от равновесия	158

	3.3.2. Примеры функций Ляпунова для несложных кинетических схем	168
	3.3.3. Примеры анализа устойчивости стационарного состояния брутто-процессов, нелинейных относительно интермедиатов, кинетическими методами	172
§ 3.4.	Критерии эволюции в нелинейной термодинамике. Универсальный критерий эволюции Гленсдорфа– Пригожина	180
	3.4.1. Универсальный критерий эволюции для простран- ственно однородной системы	180
§ 3.5.	Термодинамика и устойчивость нелинейных кинети- ческих систем. Точки бифуркации и возникновение новых диссипативных структур	184
	3.5.1. Простейшая система с двумя стационарными состояниями, бифуркацией и неустойчивостью стационарного состояния	186
	3.5.2. Множественность стационарных состояний. Пример простейшей «триггерной» системы с тремя стационарны- ми состояниями	188
	 3.5.3. Множественность устойчивых стационарных со- стояний при S-образных кинетических характеристиках 3.5.4. Устойчивость кинетических схем по Ляпунову	191 196 204
§ 3.6.	Физико-химические проявления диссипативных структур	206
	3.6.1. Пространственные диссипативные структуры. Ячейки Бенара	206
	3.6.2. Неравновесное состояние функционирующего катализатора	210
	3.6.3 Особенности устойчивых неравновесных состояний функционирующего катализатора	211
	3.6.4. Временные и пространственно-временные диссипа- тивные структуры в каталитических системах	218

Глава 4. Энтропия и информация	234
§ 4.1. Иерархия процессов по временным факторам в сложных динамических системах. Квазистационарные подсистемы	234
§ 4.2. Проблема устойчивости динамического процесса	236
§ 4.3. Связь энтропии и информации	239
§ 4.4. Количество биологической информации	241
§ 4.5. Ценность информации	242
§ 4.6. Рецепция и возникновение информации в динами- ческих системах	244
Глава 5. Задачи	249
Библиографический список	288