

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М. В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

А. Х. Воробьев
А. В. Богданов

**КИНЕТИКА
НЕЛИНЕЙНЫХ
ХИМИЧЕСКИХ
СИСТЕМ**

Учебное пособие

Москва
2019

Оглавление

Предисловие.....	5
1. Вводные замечания	6
1.1. Цепная разветвленная реакция	7
1.2 Задача о тепловом взрыве	11
1.3. Нетривиальное поведение химических систем.....	17
Задачи	19
2. Основы теории качественного анализа нелинейных дифференциальных уравнений. Анализ особых точек	20
3. Применение теории. Анализ особых точек	31
3.1 Схема проведения качественного анализа химического процесса.....	31
3.2 Качественный анализ линейной системы. Устойчивый узел.....	32
3.3 Качественный анализ линейной системы. Устойчивый фокус. ...	35
3.4 Бистабильность в проточном реакторе. Нарушение хиральной симметрии	37
3.5 Термокинетическая бистабильность	41
3.6 Фотохимическая бистабильность	46
Задачи	50
4. Колебательные химические реакции. Анализ особых траекторий....	51
4.1 Возможность колебательного протекания химического процесса. Предельный цикл.....	51
4.2 Анализ особых траекторий. Критерии существования предельных циклов.....	52
4.3 Брюсселятор.....	55
4.4 Устойчивость работы химического реактора	57
4.5 Колебательные режимы химического реактора	63
Задачи	68
5. Динамические системы с тремя и более переменными	69
5.1 Орегонатор	69
5.2 Аттракторы различной размерности.....	72
5.3. Последовательность бифуркаций динамической системы. Странный аттрактор	74
5.4 Показатели Ляпунова. Отображение (сечение) Пуанкаре.....	77
5.5. Фракталы в химии. Размерность странного аттрактора.....	82
Задачи	88

6. Пространственно распределенные системы	89
6.1 Нарушение пространственной симметрии.....	89
6.2. Структуры Тьюринга. Фазовые волны.....	94
6.3. Примеры диссипативных структур в химии. Образование пространственных структур и волн реакции на поверхности катализаторов	96
6.4. Примеры диссипативных структур в химии. Колебания и пространственные структуры в живых системах.....	100
6.4. Примеры диссипативных структур в химии. Структуры Лизеганга	102
7. Введение в теорию горения и взрыва	105
7.1. Тепловой взрыв в пространственно распределенной системе ..	105
7.2. Протекание реакции у горячей стенки. Зажигание.....	111
7.3. Теория распространения волны горения Я. Б. Зельдовича.....	114
Литература.....	122
Задачи	122
8. Макрокинетика реакций в твердом теле	123
8.1. Низкотемпературный взрыв	123
8.2. Кинетическая неэквивалентность в реакциях в твердом теле ..	127
8.3. Фотохимия в твердой фазе. Фотохимическая волна.....	132
8.4. Фотоселекция	137
8.5. Фотоориентация.....	141
8.6. Кинетика топохимических реакций	145
8.7. Фотоориентация азобензолсодержащих кристаллов и жидких кристаллов	152
Литература.....	156

Предисловие

Настоящее учебное пособие создано на основе лекций и семинарских занятий, которые более 10 лет проводились на кафедре химической кинетики Химического факультета Московского университета. Пособие предназначено для студентов старших курсов, также для аспирантов и магистрантов, специализирующихся в области физической химии и химической физики. Предполагается, что читатель знаком с основными понятиями и моделями физической химии и химической кинетики.

Пособие состоит из восьми глав. Там где это необходимо, главы снабжены учебными задачами и списком дополнительной литературы.

1. Вводные замечания

В учебных курсах по физической химии, химической кинетике, теории элементарного акта химических реакций, а также теории диффузионно-контролируемых процессов, в большинстве случаев рассматриваются теоретические модели и методические приемы, позволяющие описывать и анализировать кинетику химических реакций в достаточно простых условиях – при малой концентрации реагирующих частиц, в изотропных средах (растворах, газах), в изотермических реакторах, то есть в условиях, которые могут рассматриваться только как модельные по отношению к химическим реакциям во многих реальных случаях. Действительно, в реальных условиях часто необходимо учитывать изменения температуры, плотности, агрегатного состояния среды, которые вызваны протеканием реакции и, в свою очередь, воздействуют на ее скорость. В таких условиях скорость химической превращения не может быть описана в рамках формальной кинетики простых реакций, поскольку существенными факторами становятся не только концентрации реагентов, но и другие параметры, изменяющиеся в ходе процесса. Кинетика химических процессов в этих условиях демонстрирует целый ряд новых, дополнительных явлений. Описание и анализ этих явлений является предметом настоящего пособия. В нем будут рассмотрены возможность множественности стационарных состояний реагирующей системы, колебательные химические реакции, процессы горения и взрыва, а также кинетика химических процессов в твердых средах. Общей особенностью этих процессов является наличие обратной связи, когда сам химический процесс оказывает влияние на скорость реакции в последующие моменты времени. Эта особенность позволяет использовать при анализе кинетики столь разнородных процессов одинаковый методический прием – теорию качественного анализа нелинейных дифференциальных уравнений. В связи с этим значительная часть настоящего пособия будет посвящена практическому использованию этой теории.

В качестве введения вспомним примеры необычного поведения химических систем, которые мы знаем из общего курса физической химии.

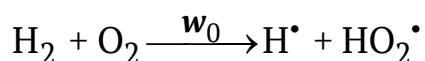
1.1. Цепная разветвленная реакция

Теория цепных разветвленных реакций была разработана Н. Н. Семеновым для объяснения необычных явлений в кинетике реакций окисления. Рассмотрим эти явления на классическом примере газофазной реакции окисления водорода. Наиболее яркими особенностями цепных разветвленных реакций являются следующие наблюдения:

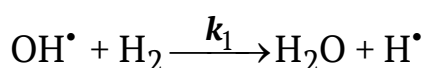
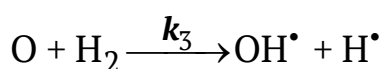
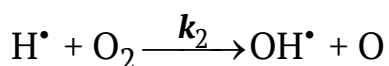
1. Наличие индукционного периода. В эксперименте реакционная смесь значительное время может оставаться инертной, то есть химическая реакция в смеси практически не происходит. Однако по истечении некоторого времени реакционная смесь взрывается, то есть реакция протекает очень быстро.
2. Влияние на скорость реакции материала и размеров сосуда. Индукционный период и сама возможность взрывного окисления зависят от диаметра и материала сосуда, в который помещена реакционная смесь.
3. Влияние на кинетику процесса исчезающе малых примесей посторонних веществ. Вещества, приводящие к уменьшению индукционного периода, были названы инициаторами, а вещества, наличие которых удлиняют индукционный период или вообще предотвращают протекание реакции, - ингибиторами.
4. Влияние на протекание реакции постороннего инертного газа. Введение в реакционную смесь инертного газа может привести к взрывному протеканию реакции в исходно нереагирующей смеси.
5. Взрывное протекание реакции при понижении давления, то есть при уменьшении концентрации реагентов.

Объяснение этих особенностей, а также количественное описание кинетики цепных разветвленных реакции чаще всего иллюстрируют модельной реакцией окисления водорода кислородом, которая протекает по следующей схеме:

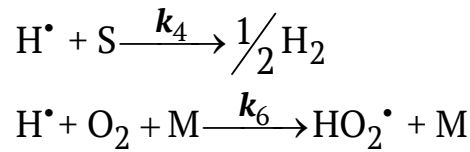
Зарождение цепи:



Продолжение цепи:



Обрыв цепи:



где S обозначает поверхность сосуда, в котором проводится реакция, M - любая из молекул, находящаяся в газе.

Этой схеме реакций соответствует следующая система кинетических дифференциальных уравнений (1.1):

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}]}{dt} &= w_0 - k_2[\text{O}_2][\text{H}] + k_3[\text{O}][\text{H}_2] + \\ &\quad + k_1[\text{OH}][\text{H}_2] - k_6[\text{H}][\text{O}_2][\text{M}] - k_4[\text{H}] \\ \frac{d[\text{OH}]}{dt} &= k_2[\text{O}_2][\text{H}] + k_3[\text{O}][\text{H}_2] - k_1[\text{OH}][\text{H}_2] \\ \frac{d[\text{O}]}{dt} &= k_2[\text{O}_2][\text{H}] - k_3[\text{O}][\text{H}_2] \end{aligned} \quad (1.1)$$

В системе уравнений (1.1) мы сохранили уравнения лишь для частиц, которые обладают максимальной реакционной способностью - радикалов и атомов. Таким образом, система дифференциальных уравнений содержит в себе гипотезу, что скорость реакции окисления водорода определяется не концентраций исходных реагентов, а наличием и концентрацией промежуточных веществ с высокой реакционной способностью - радикальных интермедиатов. В рассматриваемом примере наиболее важную роль играют три таких вещества: атомы водорода, атомы кислорода и гидроксильные радикалы.

Анализ полученной системы уравнений достаточно сложен. Поэтому упростим систему, используя метод квазистационарных концентраций. Приравняем нулю уравнения, описывающие изменение концентраций наиболее активных частиц - атома кислорода и гидроксильного радикала. Используя полученные равенства, упростим уравнение, описывающее кинетику изменения концентрации атомов водорода:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = w_0 + \{2k_2[\text{O}_2] - k_6[\text{O}_2][\text{M}] - k_4\}[\text{H}] \quad (1.2)$$

В уравнении (1.2) легко выделить член, соответствующий скорости зарождения активных радикалов – w_0 , а также коэффициенты, описывающие скорость разветвления и скорость гибели радикалов:

$$\begin{aligned} f &= 2k_2[O_2] \\ g &= k_6[O_2][M] + k_4 \end{aligned}$$

Аналогичным образом, как правило, можно выразить скорость зарождения, скорость разветвления и скорость гибели активных частиц и в случае других реакций, протекающих по механизму с разветвлением цепей. Таким образом, для любого цепного разветвленного процесса справедливо уравнение (1.3) для концентрации активных частиц n :

$$\frac{dn}{dt} = w_0 + \{f - g\}n \quad (1.3)$$

Характерной особенностью полученного уравнения является резкое изменение кинетики процесса при изменении знака коэффициента $\{f - g\}$. При $f < g$ легко находится стационарное решение:

$$n = \frac{w_0}{g - f} \quad (1.4)$$

Скорость реакции в этих условиях невелика, и часто реакцию вообще трудно зафиксировать. Если соотношение коэффициента разветвления и обрыва противоположно $f > g$, решение уравнения (1.3) показывает экспоненциальный рост числа активных радикалов и, соответственно, скорости реакции:

$$n = \frac{w_0}{f - g} [e^{(f-g)t} - 1] \quad (1.5)$$

Решению (1.5) соответствует взрывное протекание реакции. В действительности, конечно, бесконечного ускорения реакции не происходит вследствие исчерпания исходных веществ. Таким образом, решения уравнения (1.3) показывает лишь качественную картину реакции, но не описывают реальной кинетики реакции.

Условие $f = g$ называется критическим условием. Достижение этого рубежа качественно изменяет поведение системы. Физическим смыслом этого условия является равенство скоростей разветвления и обрыва цепей. Давления и температуры, при которых выполняется это равенство, графически представлены на рисунке 1.1. Изображенная

зависимость называется полуостровом воспламенения. Действительно, в области воспламенения, как понижение, так и повышение давления смеси приводит к прекращению взрывного протекания цепной разветвленной реакции.

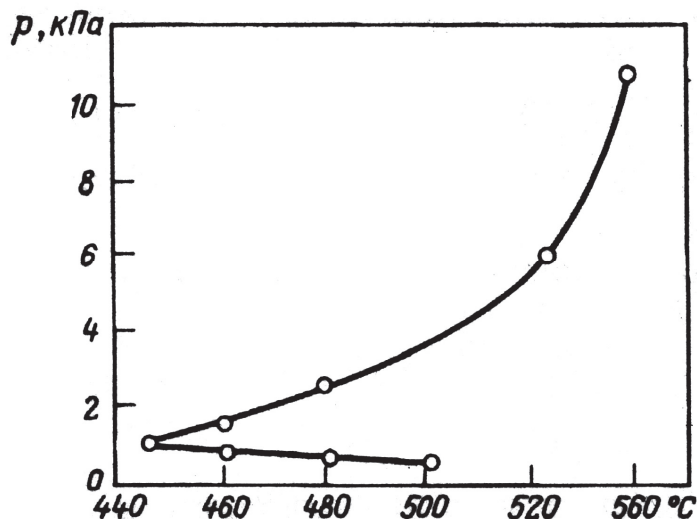


Рис. 1.1. Полуостров воспламенения стехиометрической смеси водорода и кислорода.

Более подробный анализ кинетики цепных разветвленных реакций можно найти в литературе. Мы же сейчас сформулируем выводы, к которым приводит анализ этой модели.

1. Характерной особенностью поведения системы является обратная связь. В рассматриваемом случае обратная связь состоит в разветвлении цепей, когда протекание реакции приводит к увеличению числа активных частиц и, как следствие, к ускорению реакции.
2. Кинетические уравнения для сложных химических систем не поддаются точному аналитическому решению. Для анализа поведения системы приходится использовать математическую модель, содержащую значительные упрощения по сравнению с физической моделью. В приведенном примере в ходе анализа не учитывались ограниченность запаса исходных реагентов, возможная неизотермичность условий проведения реакции и т.п.
3. Анализ их поведения приходится ограничивать выявлением качественных особенностей поведения. Для этого используется нахождение стационарных состояний и выявление условий, при которых поведение системы существенным образом изменяется.

1.2 Задача о тепловом взрыве

Задача о тепловом взрыве является одной из первых задач, в которых наличие обратной связи было принято во внимание в явном виде. Действительно, большинство химических реакций протекает с выделением тепла. В реальности достаточно часто реализуются условия, когда поддержание постоянной температуры в реакционной системе не представляется возможным. В связи с этим, выделение тепла в ходе реакции приводит к увеличению температуры реакционной смеси. Поскольку скорость реакции зависит от температуры, выделяющееся в ходе реакции тепло приводит к ускорению реакции. Таким образом, возникает положительная обратная связь. Если температура и скорость реакции будут возрастать непрерывно, реакция переходит в режим теплового взрыва. Естественным является вопрос, когда можно ожидать тепловой взрыв, и в каких условиях можно теплового взрыва не опасаться. Разработка модели, предназначенной для ответа на эти вопросы, также связана с именем Н. Н. Семенова.

Рассмотрим реактор, в котором протекает экзотермическая химическая реакция с тепловым эффектом Q . Пусть потери тепла из реактора связаны с теплопроводностью через стенки реактора, имеющими теплопроводность λ . Температуру окружающей среды будем считать постоянной - внутри реактора будем считать постоянной T_0 . Температура внутри реактора T одинакова во всех точках реактора. Это означает, что перемешивание реакционной смеси и теплопроводность внутри реактора достаточно эффективны для выравнивания температуры. Тогда изменение температуры в реакторе T во времени будет описываться следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{QV[A]k_0}{C} e^{-\frac{E_a}{RT}} - \frac{\alpha V}{CS} [T - T_0] \quad (1.6)$$

где Q – молярный тепловой эффект реакции;

V – объем реакционной смеси;

C – теплоемкость рассматриваемого образца;

$[A]$ – концентрация реагирующего вещества;

E_a – энергия активации реакции;

T_0 – температура стенки реактора;

α – коэффициент теплопередачи через стенку реактора;

S – площадь поверхности стенки реакционного сосуда.

Первый член уравнения (1.6) описывает теплоприход за счет реакции, а второй - расход тепла за счет теплопроводности через стенки реактора. Обратим внимание на то, что скорость реакции описана наиболее простым кинетическим законом, а именно в виде реакции первого порядка с константой скорости, зависящей от температуры по закону Аррениуса. Для упрощения анализа примем, что концентрация реагента A является постоянной величиной, т.е. не зависит от времени. В действительности это, конечно, не так. Однако обоснованием такого приближения является то, что если мы найдем условия, при которых взрывного протекания реакции нет, то при уменьшении концентрации реагента взрыва тем более можно не опасаться. В связи с этим обозначим

$$k = V[A]k_0$$

и перепишем уравнение (1.6):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Qk}{C} e^{-\frac{E_a}{RT}} - \frac{\alpha V}{CS} [T - T_0] \quad (1.7)$$

Таким образом, с помощью этой модели мы ищем лишь критические условия взрыва, но не ставим перед собой задачу точного предсказания кинетики реакции. В реальных системах, естественно кинетический закон реакции может отличаться от первого порядка. Однако в действительности в первый член уравнения (1.7) введена лишь начальная скорость реакции, которая аррениусовским образом зависит от температуры: $k \exp(-E_a/RT)$. Это приближение справедливо почти для всех реакций, независимо от их реального кинетического закона.

Несмотря на использованные приближения, решение уравнения (1.7) в явном виде невозможно. Главную трудность представляет собой нелинейность уравнения, которая внесена аррениусовской зависимостью. В связи с этим упростим аррениусовский член, используя разложение Тейлора вблизи температуры T_0 и сохраняя только два первых члена:

$$\frac{E}{RT} = \frac{E}{R(T_0 + \Delta T)} = \frac{E}{RT_0} - \frac{E}{RT_0} \frac{\Delta T}{T_0}$$

Величина

$$\Theta = \frac{E}{RT_0} \frac{\Delta T}{T_0} \quad (1.8)$$

называется приведенной температурой Франк-Каменецкого. Эта величина безразмерна и характеризует интенсивность изменения скорости реакции при изменении температуры вблизи T_0 . Приведенная температура Франк-Каменецкого очень часто используется в теории горения и взрыва.

Используем температуру Франк-Каменецкого для упрощения уравнения (1.7). С помощью замены переменных (1.8) получим уравнение (1.9):

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{QkE_a}{CRT_0^2} e^{-\frac{E_a}{RT_0}} e^{\Theta} - \frac{\alpha V}{CS} \Theta \quad (1.9)$$

Величина $\alpha V/CS$ во втором члене уравнения (1.9) имеет размерность обратного времени и описывает процесс остывания реактора при передаче тепла окружающей среде. Обозначим

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{\alpha V}{CS} \quad (1.10)$$

Тогда величина τ_r является характерным временем остывания (тепловой релаксации) реактора.

Набор коэффициентов перед экспонентой в первом члене уравнения (1.9) также имеет размерность обратного времени. В связи с этим обозначим этот набор величин как:

$$\frac{1}{\tau_{ad}} = \frac{QkE_a}{CRT_0^2} e^{-\frac{E_a}{RT_0}} \quad (1.11)$$

Проанализируем физический смысл величины τ_{ad} . Пусть в уравнении (1.9) второй (релаксационный) член равен нулю. Тогда решение этого уравнения выглядит следующим образом:

$$\Theta = -\ln\left(1 - \frac{t}{\tau_{ad}}\right) \quad (1.12)$$

На рисунке 1.2 показана кинетика реакции, соответствующая этому решению. Видно, что величина τ_{ad} характеризует время предвзрывного разогрева в условиях, когда теплопроводности через стенку нет вообще, т.е. в адиабатических условиях. Таким образом, эта величина является характеристикой скорости и теплового эффекта реакции в изучаемой системе.

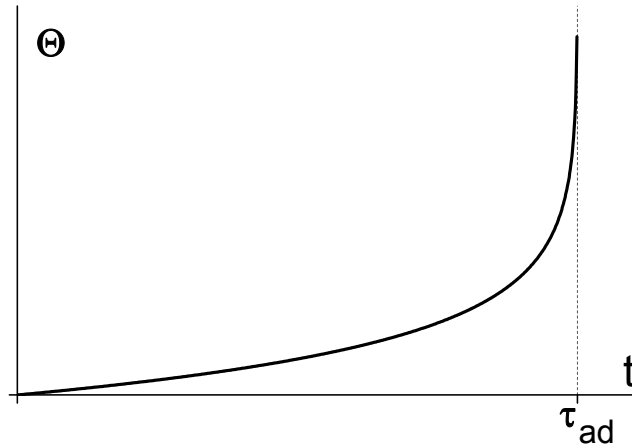


Рис. 1.2. Кинетика адиабатического разогрева реактора.

Вернемся к уравнению (1.9), записанному с использованием величин, введенных в (1.10) и (1.11):

$$\frac{d\Theta}{dt} = \frac{1}{\tau_{ad}} e^{\Theta} - \frac{1}{\tau_r} \Theta \quad (1.13)$$

Поскольку уравнение (1.13) получено с использованием разложения Тейлора, оно справедливо лишь вблизи T_0 . В связи с этим аналитическое решение этого уравнения имеет весьма малую область применимости. Однако уравнение (1.13) позволяет получить качественный ответ на вопрос, возможен или невозможен тепловой взрыв в изучаемой системе. Действительно, если реакция протекает без взрыва, то должно существовать стационарное состояние, в котором скорости теплоприхода и отвода тепла через стенки равны между собой. Попробуем найти такие стационарные состояния. Для этого приравняем нулю правую часть уравнения (1.13) и получим условие стационарности:

$$\frac{1}{\tau_{ad}} e^{\Theta} = \frac{1}{\tau_r} \Theta \quad (1.14)$$

Разделим выражение (1.14) на число e и преобразуем к виду:

$$\Theta e^{1-\Theta} = \frac{e\tau_r}{\tau_{ad}} \quad (1.15)$$

В правой части условия (1.15) находится постоянная величина – отношение времени релаксации к времени адиабатического разогрева. Зависимость в левой части полученного условия показана на рисунке 1.3.

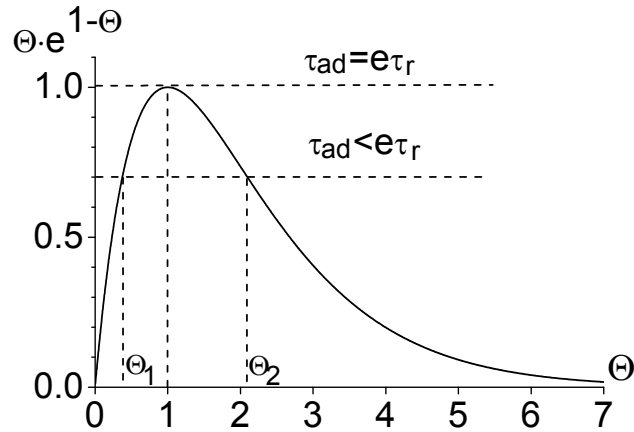


Рис. 1.3. Графическое представление условия (1.15) существования стационарного решения уравнения теплового взрыва.

Из рисунка 1.3 видно, что если отношение $\tau_r/\tau_{ad} > 1/e$, то условие (1.15) не выполняется никогда. Это означает, что в таких условиях реакция всегда протекает взрывным образом. Если же $\tau_r/\tau_{ad} < 1/e$, то, как видно из рисунка 1.3, существуют две точки стационарности, одна из которых соответствует $\Theta_1 < 1$, а другая $\Theta_2 > 1$. Таким образом, мы нашли критическое условие $\tau_r/\tau_{ad} = 1/e$, при выполнении которого поведение системы меняется качественным образом. Оказалось, что, несмотря на множество физических величин, описывающих систему, существенным является единственный безразмерный параметр τ_r/τ_{ad} .

Остается неясным вопрос, в какой из двух стационарных точек окажется система при условии $\tau_r/\tau_{ad} < 1/e$. Для ответа на этот вопрос необходимо проанализировать устойчивость полученных стационарных решений. Для такого анализа воспользуемся следующим приемом. Пусть система находится в стационарной точке Θ^* . Придадим переменной Θ малое приращение x , т.е. выведем систему из стационарного состояния. Теперь, используя дифференциальное уравнение (1.13), определим, будет ли величина x уменьшаться с течением времени. В этом случае можно заключить, что система стремится обратно в стационарное состояние, которое таким образом является устойчивым. Если же приращение x возрастает, то следует заключить, что, будучи выведенной из стационарного состояния, система от него уходит, и, следовательно, оно является неустойчивым. Для реализации этой процедуры подставим $\theta = \Theta^* + x$ в уравнение (1.13)

Используем малость величины x для замены $e^x = 1 + x$, и учтем, что в силу стационарности в точке Θ^* уравнение (1.13) выполняется точно. В результате получим дифференциальное уравнение, описывающее изменение во времени величины приращения x :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\tau_{ad}} x e^{\Theta^*} - \frac{1}{\tau_r} x \quad (1.16)$$

Преобразуем (1.16) к более удобному виду:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{\tau_r} \left(\frac{\tau_r}{\tau_{ad}} e^{\Theta^*} - 1 \right) x \quad (1.17)$$

Очевидно, что если коэффициент перед x в правой части уравнения (1.17) отрицателен, то величина x экспоненциально уменьшается, и стационарная точка является устойчивой. Если же коэффициент перед x положителен, то отклонение от стационарной точки x экспоненциально растет, и, следовательно, точка неустойчива. Подставим условие стационарности (1.14) в уравнение (1.17), тогда коэффициент перед x примет форму: $(\Theta_1 - 1)$.

Таким образом, из этого условия следует, что стационарная точка, характеризующаяся температурой $\Theta_1 < 1$, является устойчивой, а стационарная точка $\Theta_2 > 1$ – неустойчива. Физический смысл найденного решения заключается в том, что безвзрывное протекание реакции всегда приводит к стационарной точке Θ_1 . Если приведенная температура системы меньше Θ_2 , то реактор остывает до стационарного состояния, в котором продолжается реакция. Если же приведенная температура больше Θ_2 , то реактор нагревается и температура увеличивается до бесконечности, т.е. наблюдается взрыв.

Рассмотрение модели теплового взрыва позволяет нам сделать некоторые заключения об особенностях анализа сложных химических процессов.

1. Сложность системы и многообразие ее поведения, как правило, связаны с нелинейными членами в кинетических уравнениях.
2. Множество физических величин, характеризующих систему, как правило, можно свести к немногим существенным параметрам. Эти параметры имеют простой физический смысл. Как правило, эти параметры являются безразмерными. Их нахождение связано с обезразмериванием уравнений, описывающих систему.

3. Качественный анализ поведения сложных систем связан с поисками критических условий и стационарных состояний. Таких стационарных состояний может быть несколько.
4. Для понимания качественного поведения системы необходим анализ устойчивости стационарных состояний.

1.3. Нетривиальное поведение химических систем

Рассмотренные примеры показывают, что в химические системы могут качественно изменять свое поведение при небольшом изменении внешних условий. Резкие изменения в состоянии системы связаны с наличием более чем одного стационарного состояния. Тогда резкое изменение качественного поведения системы является переходом из одного такого состояния в другое. Как мы увидим впоследствии, возможно также, что стационарное состояние не достигается в ходе эволюции системы во времени. Химическая система может претерпевать осцилляции (колебания) вокруг точки стационарности. Будем в дальнейшем называть упомянутые типы поведения химических систем нетривиальным, в отличие от тривиального протекания химических реакций, которое с характерным временем приводит систему в состояние термодинамического равновесия. Возникает вопрос, почему некоторые химические реакции демонстрируют нетривиальное поведение, а другие - нет? В каких условиях следует ожидать нетривиального поведения реакции? Ответ на этот вопрос дают интенсивно развивающиеся в настоящее время дисциплины – неравновесная термодинамика и синергетика. Подробное изложение этих дисциплин далеко выходит за рамки настоящего пособия, поэтому мы лишь поверхностно ознакомимся с некоторыми выводами.

Физическая и химическая термодинамика показывает, что всякая изолированная химическая система рано или поздно достигает своего термодинамического равновесия. Равновесное состояние системы устойчиво и характеризуется максимальным значением энтропии. Пусть равновесное состояние системы характеризуется равновесным значением некоторой измеряемой величины X . Это может быть концентрация какого-либо компонента, температура или какая-либо другая характеристика системы. Поскольку полностью изолированных систем в природе не существует, рассмотрим систему, которая находится в контролируемых неравновесных условиях. Пусть изучаемая система обменивается со средой энергией (например, теплотой) или веществом. Если поток, направленный внутрь системы, компенсируется

потоком, направленным во внешнюю среду, система может находиться в стационарном состоянии. Будем характеризовать поток, в котором находится система некоторым параметром J . Рассмотрение таких систем основано на понятиях термодинамических сил и термодинамических потоков, причем термодинамические потоки вызываются термодинамическими силами и являются их функциями. Такое рассмотрение привело к доказательству теоремы о минимуме производства энтропии (И.Р.Пригожин, 1945 г.), которая утверждает, что, пока термодинамические потоки линейно зависят от термодинамических сил, система стремится к стационарному состоянию, в котором поток энтропии в окружающую среду минимален (принцип минимума производства энтропии). Чем меньше параметр неравновесности J , тем ближе стационарное состояние системы к термодинамическому равновесию, а измеряемая величина X - к своему равновесному значению X_r . Качественно зависимость состояния системы от величины параметра неравновесности представлена на рисунке 1.4.

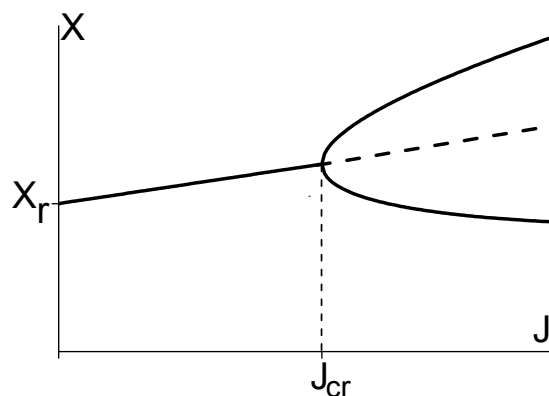


Рис. 1.4. Зависимость стационарного состояния системы от величины параметра неравновесности.

При малых значениях параметра неравновесности, пока выполняется линейная зависимость термодинамических потоков от термодинамических сил, сохраняется устойчивость единственного стационарного состояния. Эта область условий носит название термодинамической ветви. При некотором критическом значении параметра неравновесности термодинамическая ветвь теряет устойчивость. Большие значения параметра неравновесности системы вызывают переход системы в новое стационарное состояние, которое может очень сильно отличаться от термодинамического равновесия. Такое качественное изменение поведения системы при достижении

критического значения параметра неравновесности называется бифуркацией. На рисунке 1.4 показана бифуркация, которая приводит к появлению бистабильности системы, т.е. существования двух устойчивых стационарных состояний, существенно различающихся между собой. При дальнейшем увеличении параметра неравновесности могут быть достигнуты другие точки бифуркаций, которые приведут к возникновению еще более сложных состояний системы.

Таким образом, неравновесная термодинамика показывает, что нетривиальное поведение систем следует ожидать в случае сильной их неравновесности и наличия нелинейных зависимостей, описывающих их поведение.

Задачи

1. Используя квазистационарное приближение, получите уравнение (1.2).

2. Рассчитайте характерное время цепной разветвленной реакции при условиях $f = 1.05g$ и $f = 0.95g$.

3. С помощью замены переменных (1.8) получите уравнение (1.9).

4. Получите решение (1.12) при отсутствии тепловой релаксации реактора.

5. Может ли наблюдаться нетривиальное кинетическое поведение в ходе реакции гидролиза сложного эфира?

2. Основы теории качественного анализа нелинейных дифференциальных уравнений. Анализ особых точек

Примеры, приведенные в предыдущей главе, показывают, что нетривиальное кинетическое поведение, которое демонстрируют далекие от равновесия системы, описывается нелинейными дифференциальными уравнениями. Решение таких уравнений в явном виде обычно невозможно. Численные решения, которые можно получить, используя вычислительную технику, имеют существенный недостаток. Такие решения получают при выбранных значениях параметров системы - исходных концентраций, констант скорости, температур и т.п. В связи с этим, получив численное решение, трудно определить, является ли это решение характерным для любых значений параметров или нет. Возможно, при каком-то другом наборе условий изучаемая система имеет решение совершенно другого типа, демонстрирует нетривиальное поведение. Для ответа на вопрос, какие решения данной системы уравнений существуют и, таким образом, какие типы поведения может демонстрировать изучаемая система, используют метод качественного анализа дифференциальных уравнений.

Отметим, что метод качественного анализа нелинейных дифференциальных уравнений используется не только для изучения химических систем, но и при решении многих других задач - в механике многих тел, в теории электрических цепей, в теории управления, в биологии, экологии и даже при построении социологических и экономических моделей.

Рассмотрим методику качественного анализа на простом примере двух дифференциальных уравнений. Пусть динамическое поведение изучаемой системы описывается системой уравнений (2.1).

$$\begin{aligned}\frac{dX}{dt} &= P(X, Y) \\ \frac{dY}{dt} &= Q(X, Y)\end{aligned}\tag{2.1}$$

Функции P и Q нелинейны, но аналитичны. Система уравнений (2.1) автономна. Это означает, что в правой части уравнений отсутствуют переменная времени в явном виде. Таким уравнениям соответствуют системы, внешнее воздействие на которые постоянно и не зависит от времени.

В любой момент времени изучаемая система характеризуется конкретными значениями переменных X и Y . Отметим точку, соответствующую этим значениям, на плоскости XY (Рис. 2.1) и назовем ее изображающей точкой.

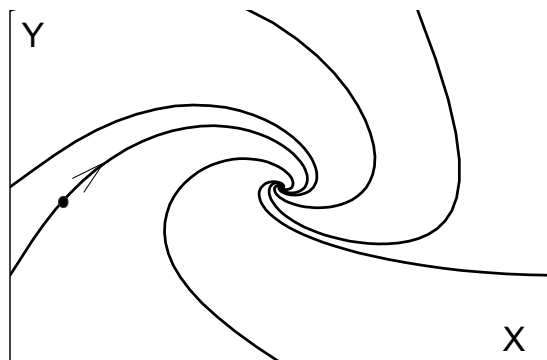


Рис. 2.1. Фазовая плоскость и фазовые траектории.

С течением времени переменные X и Y изменяют свое значение и, соответственно, изображающая точка на плоскости XY движется, описывая некоторую кривую. Полученная кривая характеризует кинетическое поведение изучаемой системы. Назовем плоскость XY фазовой плоскостью, а кривую, которую описывает в ходе эволюции системы изображающая точка, фазовой траекторией. Естественно, фазовое пространство для системы трех дифференциальных уравнений будет трехмерным, четырех уравнений - четырехмерным, и т.д. Набор фазовых траекторий в фазовом пространстве называется фазовым портретом системы.

Уравнение, описывающее фазовую траекторию для системы уравнений (2.1), может быть получено делением друг на друга этих уравнений:

$$\frac{dX}{dY} = \frac{P(X,Y)}{Q(X,Y)} \quad (2.2)$$

Из дифференциального уравнения (2.2) следует, что через выбранную точку фазового пространства проходит только одна фазовая траектория, если только в этой точке $Q(X,Y) \neq 0$. Величина $\frac{dX}{dY}$ в уравнении (2.2) задает угол наклона касательной к фазовой траектории в любой точке. Если учесть направление эволюции системы (направление движения по фазовой траектории с течением времени), то становится ясным, что уравнения (2.1) задают в фазовом пространстве векторное

поле. В каждой точке фазового пространства вектор направлен по касательной к фазовой траектории (Рис. 2.2)

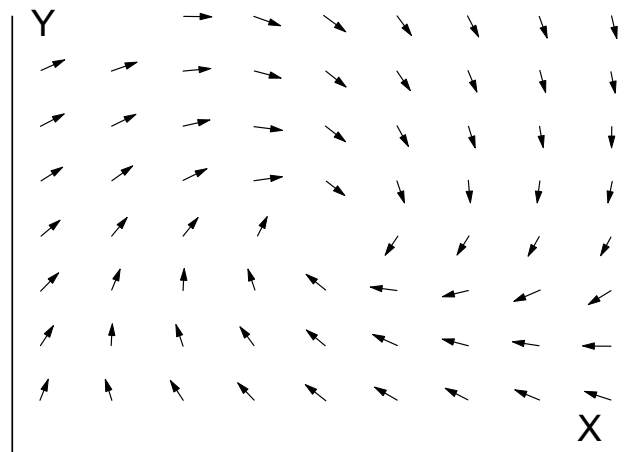


Рис. 2.2. Векторное поле, соответствующее траекториям, приведенным на рисунке 2.1.

Приравняем нулю правые части в уравнениях (2.1):

$$\begin{aligned} P(X, Y) &= 0 \\ Q(X, Y) &= 0 \end{aligned} \tag{2.3}$$

Каждое из равенств (2.3) представляет собой в неявном виде зависимость Y от X , и таким образом описывает некоторую кривую на фазовой плоскости (Рис. 2.3).

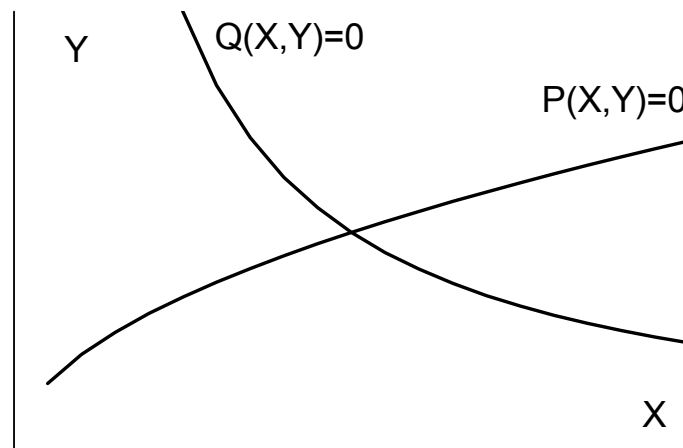


Рис. 2.3. Главные изоклины системы, фазовый портрет которой приведен на рисунке 2.1.

Эти кривые называются главными изоклинами системы. Они представляют собой геометрическое место точек, в которых касательная к фазовой траектории является вертикальной и горизонтальной линиями, соответственно.

Стационарные состояния системы, т.е. состояния, не зависящие от времени, находятся из решения системы уравнений (2.3) и выглядят на рисунке 2.3 как точки пересечения главных изоклин. Такие точки называются особыми точками фазового пространства. Нелинейные системы могут демонстрировать более одной особой точки.

Отметим, что условия (2.3) выполняются не только в точках пересечения, но и в точках касания главных изоклин. Очевидно, что если незначительно изменить параметры уравнения, точка пересечения главных изоклин несколько сместится. Однако при небольшом изменении параметров система качественно сохраняет топологию своего фазового портрета. Такие системы называются грубыми. Если же несколько изменить параметры системы, демонстрирующей касание главных изоклин, то фазовый портрет системы изменится качественным образом: особая точка либо исчезнет совсем, либо превратится в две особые точки (Рис. 2.4). Такие системы называются негрубыми.

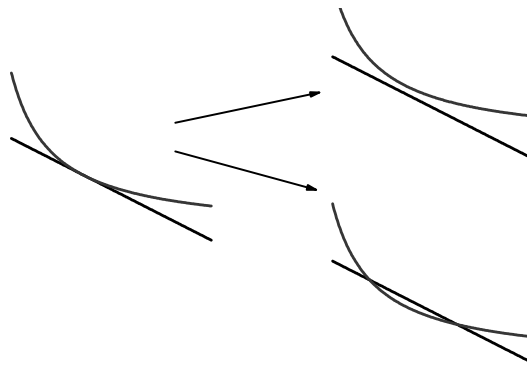


Рис. 2.4. Трансформация негрубой системы при малом изменении параметров.

Будем рассматривать в первую очередь грубые системы. Проведем анализ устойчивости особых точек, обобщив метод, который мы ранее использовали для определения устойчивости стационарного решения в задаче о тепловом взрыве.

Пусть особая точка системы уравнений (2.1) имеет координаты X^* и Y^* . Введем переменные $\xi = X - X^*$ и $\eta = Y - Y^*$:

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{dt} &= P(\xi, \eta) \\ \frac{d\eta}{dt} &= Q(\xi, \eta) \end{aligned} \tag{2.4}$$

Таким образом, мы поместили начало координат в особую точку. Если малые отклонения ξ и η в ходе эволюции системы убывают и стремятся к нулю, особая точка является устойчивой. Если же отклонения возрастают, особая точка неустойчива.

Воспользуемся малостью величин ξ и η и разложим правые части в уравнении (2.4) в ряд Тейлора, сохранив первые члены, т.е. линеаризуем уравнения:

$$\begin{aligned}\frac{d\xi}{dt} &= \frac{\partial P}{\partial \xi} \xi + \frac{\partial P}{\partial \eta} \eta \\ \frac{d\eta}{dt} &= \frac{\partial Q}{\partial \xi} \xi + \frac{\partial Q}{\partial \eta} \eta\end{aligned}\tag{2.5}$$

Обозначим коэффициенты полученной системы линейных уравнений следующим образом:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial P}{\partial \xi} & \frac{\partial P}{\partial \eta} \\ \frac{\partial Q}{\partial \xi} & \frac{\partial Q}{\partial \eta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}\tag{2.6}$$

Обратим внимание на то, что в силу линейной зависимости ξ от x

$$\frac{\partial P}{\partial \xi} = \left(\frac{\partial P}{\partial X} \right)_{X=X^*, Y=Y^*}$$

Аналогичные равенства справедливы также относительно остальных частных производных в уравнениях (2.5). Таким образом, матрица линейных коэффициентов уравнения (2.5) может быть получена непосредственно из системы уравнений (2.1):

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial P}{\partial X} & \frac{\partial P}{\partial Y} \\ \frac{\partial Q}{\partial X} & \frac{\partial Q}{\partial Y} \end{pmatrix}_{X=X^*, Y=Y^*}\tag{2.7}$$

Известно, что решения системы линейных дифференциальных уравнений определяются корнями характеристического уравнения, которое получается из условия:

$$\det \begin{pmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda \end{pmatrix} = 0\tag{2.8}$$

Характеристическое уравнение имеет вид:

$$\lambda^2 + \sigma\lambda + \Delta = 0 \quad (2.9)$$

где

$$\begin{aligned} \sigma &= -a_{11} - a_{22} \\ \Delta &= \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} \end{aligned} \quad (2.10)$$

Решение характеристического уравнения по существу является нахождением собственных значений и собственных векторов матрицы линейных коэффициентов (2.7). По своему физическому смыслу в ходе этой процедуры находится линейное преобразование, которое переводит систему координат (ξ, η) в систему координат (ξ_1, η_1) . В этой новой системе координат уравнения (2.5) становятся независимыми:

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_1}{dt} &= \lambda_1 \xi_1 \\ \frac{d\eta_1}{dt} &= \lambda_2 \eta_1 \end{aligned} \quad (2.11)$$

где λ_1, λ_2 - корни характеристического уравнения.

Решения каждого из уравнений (2.11) представляют собой экспоненциальную функцию, знак показателя степени которой определяется знаком корня характеристического уравнения λ_1 или λ_2 .

$$\begin{aligned} \xi_1 &= C_1 \exp(\lambda_1 t) \\ \eta_1 &= C_2 \exp(\lambda_2 t) \end{aligned} \quad (2.12)$$

где C_1 и C_2 определяются начальными условиями.

Если корни характеристического уравнения отрицательны (или имеют отрицательные действительные части), то эти решения с течением времени стремятся к нулю. Если же корни положительны, решения (2.12) неограниченно возрастают. Решения линеаризованной системы уравнений (2.5) линейным образом построены из решений (2.12) системы уравнений (2.11). Таким образом, знак корней характеристического уравнения определяют поведение малых отклонений системы от стационарного состояния. Если действительные части корней характеристического уравнения отрицательны, особая точка и соответствующее ей стационарное состояние являются устойчивыми. Если же хотя бы один из корней характеристического

уравнения имеет положительную действительную часть, особая точка является неустойчивой.

Анализ корней характеристического уравнения дает возможность не только выяснить устойчивость особой точки, но и определить тип фазовой траектории вблизи нее. Рассмотрим возможные случаи.

Случай 1. λ_1, λ_2 действительны и имеют одинаковый знак. Для этого достаточно, чтобы коэффициенты характеристического уравнения (2.9) удовлетворяли условиям $\Delta > 0$ и $\sigma^2 > 4\Delta$.

Исключим из уравнений (2.11) переменную t , поделив эти уравнения друг на друга. Получим дифференциальное уравнение, описывающее фазовые траектории вблизи особой точки, построенные в системе координат (ξ_1, η_1) :

$$\frac{d\xi_1}{d\eta_1} = \frac{\lambda_1 \xi_1}{\lambda_2 \eta_1} \quad (2.13)$$

Решение уравнения (2.13) выглядит следующим образом:

$$\eta_1 = C \xi_1^{\lambda_2/\lambda_1} \quad (2.14)$$

Это решение описывает семейство парабол, имеющих показатель степени λ_2/λ_1 и проходящих через каждую точку фазового пространства (Рис. 2.5).

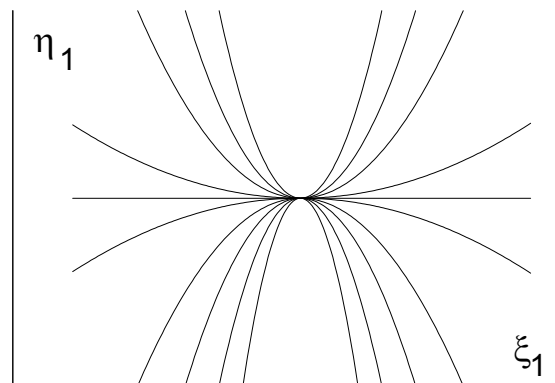
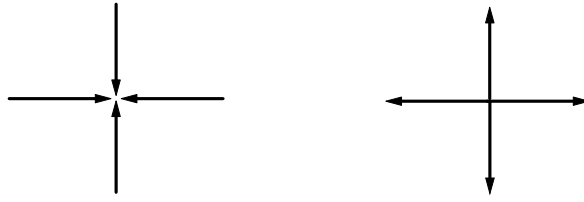


Рис. 2.5. Фазовые траектории вблизи особой точки "узел".

Особая точка с таким типом поведения траекторий в непосредственной окрестности называется "узел". В зависимости от знака корней λ_1 и λ_2 фазовые траектории либо стремятся к этой особой точке, тогда узел является устойчивым, либо с течением времени удаляются от нее, тогда узел называется неустойчивым. Упрощенное графическое изображение узлов представлено ниже:



устойчивый узел неустойчивый узел

Случай 2. λ_1, λ_2 действительны, но имеют различный знак. Это происходит если $\Delta < 0$. Решение (2.14) в этом случае принимает следующий вид:

$$\eta_1 = C\xi_1^{-|\lambda_2/\lambda_1|} \quad (2.15)$$

Решение (2.15) представляет собой семейство гипербол, показанное на рисунке 2.6.

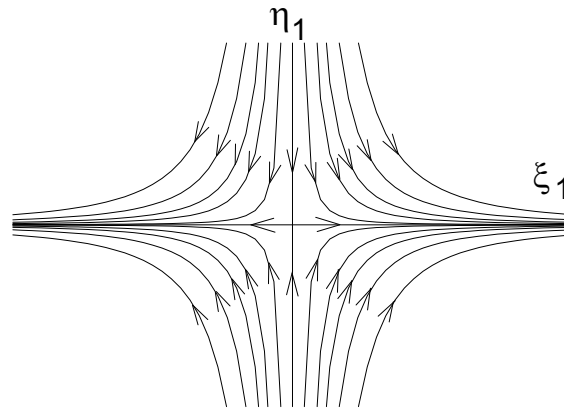
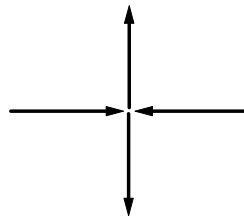


Рис. 2.6. Фазовые траектории вблизи особой точки "седло".

Такая особая точка носит название "седло". В непосредственной близости к этой особой точке фазовые траектории по одной координате стремятся к особой точке, а по другой координате - убегают от нее. Графически седло обозначается следующим образом:



Обратим внимание на то, что вблизи седла фазовые траектории, отражающие кинетическое поведение системы могут существенно отличаться друг от друга. Действительно в одной области фазового пространства одна из переменных системы растет с течением времени, а в другой области - уменьшается. Траектории, которые

разделяют области фазового пространства с различным поведением системы, называются сепаратрисами седла.

Случай 3. λ_1, λ_2 - комплексно сопряженные корни характеристического уравнения. Этот случай наблюдается, если $\Delta > 0$ и $\sigma^2 < 4\Delta$.

Пусть λ_1 и λ_2 имеют вид:

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= a + ib \\ \lambda_2 &= a - ib\end{aligned}\tag{2.16}$$

Поскольку λ_1 и λ_2 комплексно сопряженные числа, функции ξ_1, η_1 также являются комплексно сопряженными:

$$\begin{aligned}\xi_1 &= u + iv \\ \eta_1 &= u - iv\end{aligned}\tag{2.17}$$

Уравнения (2.11) должны быть записаны следующим образом:

$$\begin{aligned}\dot{u} + i\dot{v} &= (a + ib)(u + iv) \\ \dot{u} - i\dot{v} &= (a - ib)(u - iv)\end{aligned}\tag{2.18}$$

Складывая друг с другом и вычитая друг из друга уравнения (2.18) получим отдельно дифференциальные уравнения для действительной части u и комплексной части v . Поделив полученные уравнения друг на друга, получим:

$$\frac{dv}{du} = \frac{av + bu}{au - bv}\tag{2.19}$$

Введем полярные координаты $u = r \cos \phi$ и $v = r \sin \phi$. В этих координатах уравнение (2.19) приобретет следующий вид:

$$\frac{dr}{d\phi} = \frac{a}{b} r\tag{2.20}$$

Решением уравнения (2.20) является семейство логарифмических спиралей,

$$r = C \cdot \exp\left(\frac{a}{b} \phi\right)\tag{2.21}$$

которое представлено на рисунке 2.7

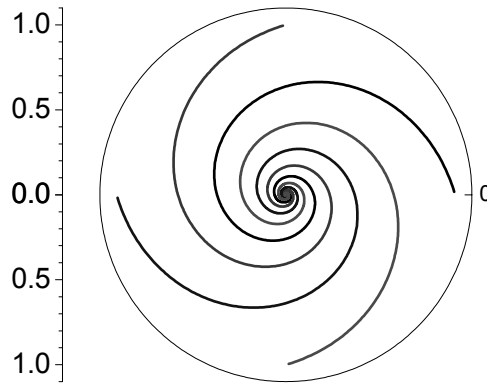
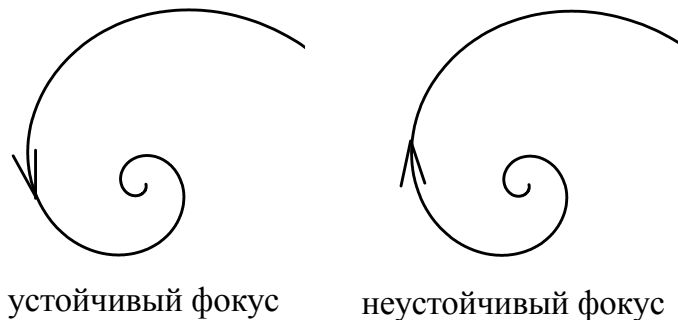


Рис. 2.7. Фазовые траектории вблизи особой точки «фокус».

Особая точка такого типа носят название «фокус». В зависимости от знака действительной части корней характеристического уравнения фазовая траектория либо по спирали устремляется к особой точке, либо убегает от нее. Графически фокусы изображаются следующим образом:



Как мы видели, тип особых точек динамической системы и, соответственно, поведение фазовых траекторий вблизи особой точки определяется корнями λ_1 и λ_2 . В свою очередь эти корни определяются знаками и величинами коэффициентов σ и Δ характеристического уравнения (2.9). Представим графически области значений σ и Δ , соответствующие различным типам особых точек. На рисунке 2.8 в области отрицательных величин Δ особые точки представляют собой седла. В области положительных величин Δ кривая $\sigma^2 = 4\Delta$ разделяет области существования фокусов и узлов. При этом положительным величинам σ соответствуют устойчивые особые точки, а отрицательным – неустойчивые особые точки.

Всем линиям на рисунке 2.8 соответствуют ситуации, когда изменяется тип особой точки. Эти ситуации относятся к негрубым системам. Действительно малые изменения параметров неизбежно

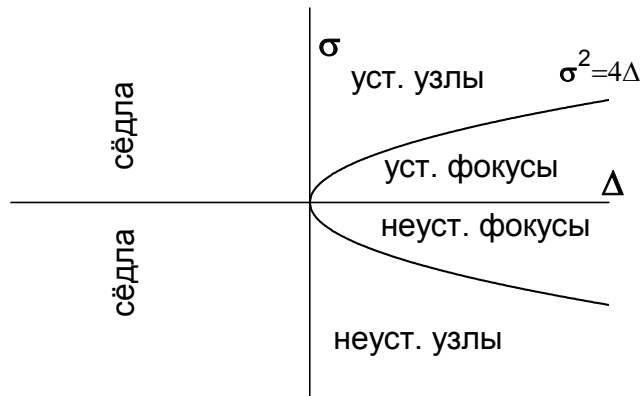


Рис. 2.8. Области существования особых точек различных типов.

сместят особую точку в одну из прилежащих областей. Одна из негрубых систем соответствует изменению знака величины σ при положительных значениях Δ . В этом случае корни характеристического уравнения будут мнимыми величинами. Этой ситуации соответствует особая точка, вблизи которой фазовые траектории представляют собой замкнутые кривые - окружности (Рис. 2.9). Такая особая точка носит название «центр». Вблизи этой точки система претерпевает незатухающие колебания, амплитуда которых определяется начальными условиями.

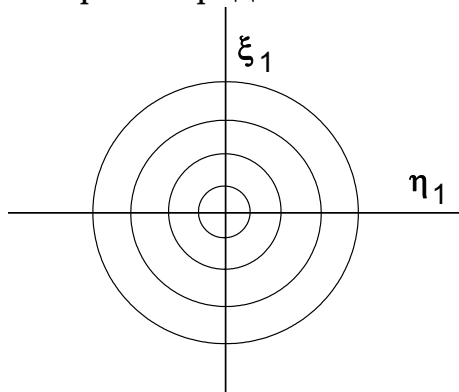


Рис. 2.9. Фазовые траектории вблизи особой точки «центр».

Еще раз обратим внимание на то, что такая особая точка - центр - соответствует негрубой системе, т.е. при небольшом изменении параметров она превращается в особую точку типа фокус, т.е. описывает либо затухающие колебания, либо колебания с увеличивающейся амплитудой.

3. Применение теории. Анализ особых точек

3.1 Схема проведения качественного анализа химического процесса

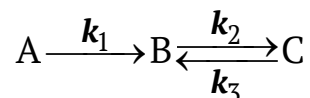
Приведенные выше экспериментальные примеры и теоретические сведения показывают, что анализ конкретной схемы химического процесса может быть разбит на следующие стадии.

1. Построение физической модели процесса. Эта стадия заключается в выборе тех элементарных процессов и взаимодействий, адекватным образом описывают наблюдаемые в эксперименте результаты.
2. Построение математической модели процесса. В ходе этой стадии необходимо выбрать существенные переменные изучаемого процесса и записать уравнения, описывающие эволюцию во времени этих переменных. Для уменьшения числа переменных необходимо, там, где это возможно, использовать уравнения материального и энергетического баланса. В значительной части случаев для упрощения получаемой математической модели приходится пренебрегать некоторыми особенностями процесса или предполагать проведение процесса в специфических условиях.
3. Приведение к безразмерным переменным системы уравнений, полученной в ходе построения математической модели. Эта стадия является необязательной в случае простых систем. Однако она практически всегда приводит к уменьшению числа параметров модели (числа коэффициентов, входящих в уравнения).
4. Нахождение стационарных состояний. В ходе этой стадии находятся значения переменных, при которых изучаемая система не изменяется во времени. Важным является ответ на вопрос: сколько стационарных состояний возможно в данной системе?
5. Получение матрицы коэффициентов линеаризованной системы уравнений (в соответствии с формулой (2.6)).
6. Получение коэффициентов σ и Δ характеристического уравнения для каждой из особых точек.
7. Анализ коэффициентов σ и Δ и их знаков в зависимости от параметров исходных уравнений. Определение типа особых точек в соответствии с рисунком 2.8.
8. Определение зависимости типа каждой особой точки от величин параметров системы. Нахождение областей параметров, соответствующих различным видам кинетического поведения системы.

Применим эту схему к анализу конкретных кинетических схем.

3.2 Качественный анализ линейной системы. Устойчивый узел

Рассмотрим следующую схему реакций, протекающую в замкнутом по веществу изотермическом реакторе:



Такая схема реакций соответствует, например, реакции гидролиза ангидрида карбоновой кислоты с образованием кислоты, которая находится в двух формах - протонированной и депротонированной.

В качестве переменных выберем концентрации участвующих в реакции веществ. Запишем кинетические уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= -k_1 A \\ \frac{dB}{dt} &= k_1 A + k_3 C - k_2 B \\ \frac{dC}{dt} &= k_2 B - k_3 C \end{aligned} \quad (3.1)$$

где A , B , C – концентрации веществ, k_1 , k_2 и k_3 – константы скорости реакций, указанные на схеме. Уменьшим число уравнений в системе (3.1), используя замкнутость реактора по веществу. Условие материального баланса – $A + B + C = N_0$ подставим в систему (3.1) и получим систему двух уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= -k_1 A \\ \frac{dB}{dt} &= k_1 A + k_3(N_0 - A - B) - k_2 B \end{aligned} \quad (3.2)$$

Приведем систему уравнений к безразмерному виду. Для этого поделим оба уравнения на величину N_0 и введем новые переменные $x = A/N_0$ и $y = B/N_0$. Фактически, при таком преобразовании в качестве единицы измерения концентраций выбрана величина N_0 . В новых переменных система уравнений (3.2) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= -k_1 x \\ \frac{dy}{dt} &= k_1 x + k_3(1 - x - y) - k_2 y \end{aligned} \quad (3.3)$$

В качестве единицы измерения времени выберем, например, характеристическое время протекания третьей реакции $1/k_3$. Для этого поделим оба уравнения в системе уравнений (3.3) на k_3 и введем обозначения:

$\tau = k_3 t$ - безразмерное время;

$\alpha = k_1 / k_3$ – безразмерные параметры.

$\beta = k_2 / k_3$

Система уравнений (3.3) примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= -\alpha x \\ \frac{dy}{d\tau} &= 1 + (\alpha - 1)x - (1 + \beta)y \end{aligned} \quad (3.4)$$

Обратим внимание на то, что в исходной системе уравнений (3.2) имелось четыре параметра – N_0 , k_1 , k_2 и k_3 . В безразмерном виде система уравнений (3.4) содержит только два параметра – α и β . Отметим также, что при введении безразмерных переменных имеется некоторый произвол. Действительно, для получения безразмерного времени можно было бы использовать характеристическое время какой-либо другой реакции, например, $1/k_1$. К выбору системы безразмерных переменных следует относиться внимательно, поскольку при использовании различных безразмерных переменных число безразмерных параметров в системе дифференциальных уравнений может оказаться различным.

На этом мы завершили выполнение третьей стадии в схеме качественного анализа, приведенной в предыдущем разделе.

Найдем теперь стационарные состояния (особые точки) системы уравнений. Для этого приравняем нулю правые части уравнений и получим систему алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned} \alpha x_s &= 0 \\ 1 - (\alpha - 1)x_s - (1 + \beta)y_s &= 0 \end{aligned} \quad (3.5)$$

Система уравнений (3.5) имеет единственное решение

$$x_s = 0; y_s = \frac{1}{1 + \beta} \quad (3.6)$$

которое свидетельствует о единственности стационарного состояния.

Для выяснения устойчивости этого состояния получим матрицу

коэффициентов линеаризованной системы дифференциальных уравнений:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial P}{\partial \xi} & \frac{\partial P}{\partial \eta} \\ \frac{\partial Q}{\partial \xi} & \frac{\partial Q}{\partial \eta} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\alpha & 0 \\ \alpha - 1 & -(1 + \beta) \end{pmatrix} \quad (3.7)$$

Из матрицы (3.7) получим коэффициенты характеристического уравнения:

$$\begin{aligned} \sigma &= -a_{11} - a_{22} = \alpha + \beta + 1 \\ \Delta &= a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = \alpha(1 + \beta) \end{aligned} \quad (3.8)$$

Учитывая, что параметры α и β по определению неотрицательны, из выражений (3.8) делаем заключение, что коэффициенты σ и Δ положительны. Величина

$$\sigma^2 - 4\Delta = (\alpha + \beta + 1)^2 - 4\alpha(1 + \beta)$$

может быть легко преобразована к виду

$$\sigma^2 - 4\Delta = (\alpha - \beta - 1)^2 > 0$$

который показывает, что $\sigma^2 > 4\Delta$. В соответствии с рисунком 2.8 можно сделать вывод, что особая точка является устойчивым узлом.

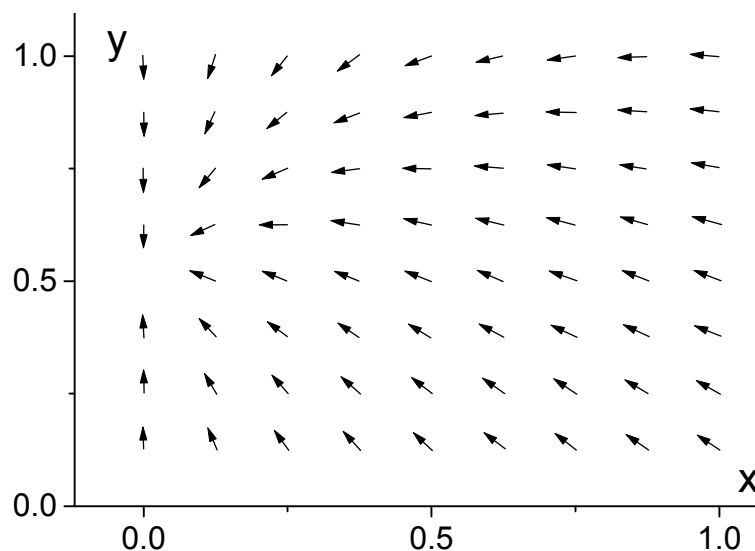


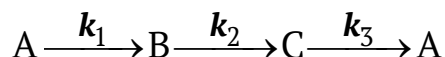
Рис. 3.1 Векторное поле, соответствующее системе уравнений (3.4) при $\alpha = 2, \beta = 1$.

Таким образом, приведенный анализ показал, что в рассматриваемой системе реализуется одно устойчивое стационарное состояние. Векторная диаграмма для рассматриваемой системы,

приведенная на рисунке 3.1, наглядно иллюстрирует этот вывод. Если принять во внимание замкнутость системы по веществу и энергии, становится очевидным, что единственное стационарное состояние в рассматриваемой системе соответствует термодинамическому равновесию.

3.3 Качественный анализ линейной системы. Устойчивый фокус.

Рассмотрим следующую схему реакций, протекающую в замкнутом по веществу изотермическом реакторе:



Такая схема реакций в реальности соответствует, например, процессу поглощения света и дезактивации образующихся возбужденных состояний молекулы (Рис. 3.2).

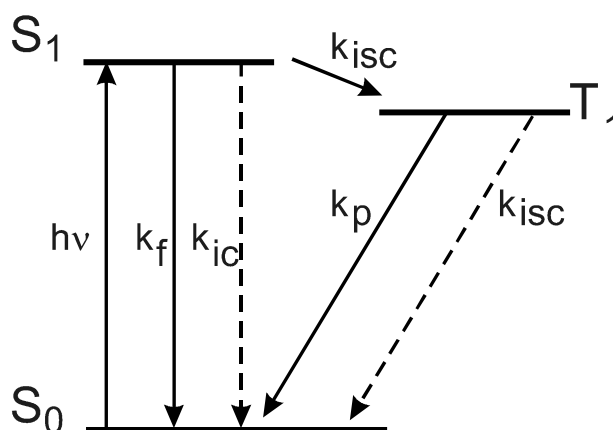


Рис. 3.2 Диаграмма возбужденных состояний молекулы. Стрелками показаны процессы поглощения света, флуоресценции (k_f), фосфоресценции (k_p), внутренней конверсии (k_{ic}) и интеркомбинационной конверсии (k_{isc}).

Система кинетических уравнений, соответствующая этой схеме реакций с учетом условия материального баланса имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= -k_1 A + k_3 (N_0 - A - B) \\ \frac{dB}{dt} &= k_1 A - k_2 B \end{aligned} \tag{3.9}$$

где $N_0 = A + B + C$

Введем аналогично тому, как это было сделано в разделе 3.2 безразмерные переменные:

$$x = A / N_0, y = B / N_0, \tau = k_3 t$$

$$\alpha = k_1 / k_3, \beta = k_2 / k_3$$

Система кинетических уравнений (3.9) примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= -\alpha x + 1 - x - y \\ \frac{dy}{d\tau} &= \alpha x - \beta y \end{aligned} \quad (3.10)$$

Приравняв нулю правые части уравнений (3.10), получаем координаты особой точки:

$$x_s = \frac{\beta}{\alpha + \beta(1 + \alpha)}, y_s = \frac{\alpha}{\alpha + \beta(1 + \alpha)} \quad (3.11)$$

Матрица линейных коэффициентов для системы уравнений (3.10) имеет вид

$$\begin{pmatrix} -\alpha - 1 & -1 \\ \alpha & -\beta \end{pmatrix} \quad (3.12)$$

Из матрицы (3.12) получаем коэффициенты характеристического уравнения

$$\sigma = \alpha + \beta + 1, \Delta = \beta(\alpha + 1) + \alpha,$$

которые с очевидностью положительны. Таким образом, делаем вывод, что полученная единственная особая точка является устойчивой.

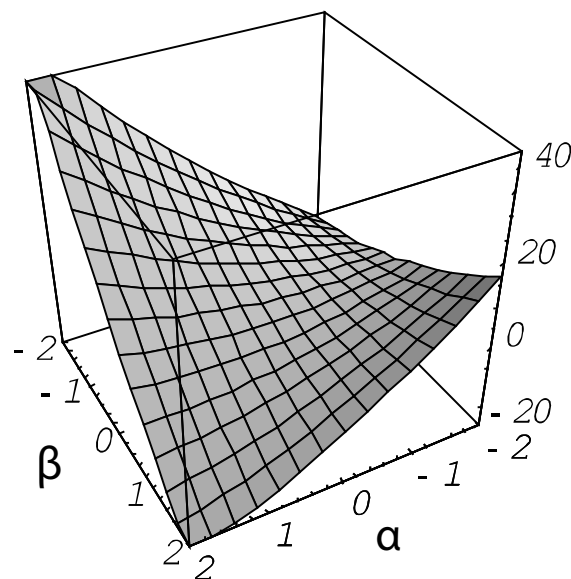


Рис. 3.3 Величина $\sigma^2 - 4\Delta$ в зависимости от α и β .

Тип особой точки определим, анализируя знак выражения:

$$\sigma^2 - 4\Delta = (\alpha + \beta + 1)^2 - 4\beta(\alpha + 1) - 4\alpha \quad (3.13)$$

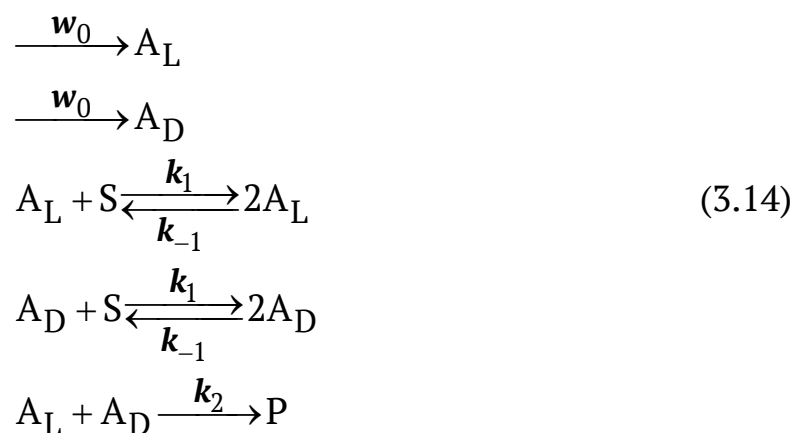
Величина этого выражения в зависимости от α и β показана на рис. 3.3.

Из рисунка 3.3 видно, что величина $\sigma^2 - 4\Delta$ может быть как положительной, так и отрицательной в зависимости от соотношений констант α и β . Используя диаграмму на рисунке 2.8, делаем вывод, что в зависимости от соотношения констант особая точка в рассматриваемой динамической системе может быть либо устойчивым узлом, либо устойчивым фокусом. Это означает, что кинетический процесс приближения системы к стационарному состоянию в соответствующих условиях представляет собой затухающие колебания.

Приведенные выше примеры соответствуют схемам, для которых решения кинетических уравнений в силу их линейности может быть получено в явном виде. Более интересны случаи кинетического поведения, которые, как было сказано ранее, появляются в случае нелинейных уравнений. Рассмотрим некоторые из таких случаев.

3.4 Бистабильность в проточном реакторе. Нарушение хиральной симметрии

Рассмотрим проточный реактор идеального смешения. Пусть в реактор с постоянной скоростью поступает рацемическая смесь вещества А, то есть смесь, состоящая из равных количеств право- и левовращающих оптически активных энантиомеров вещества – A_L и A_D . Положим, что энантиомеры вещества А вступают в химические превращения в соответствии со следующей схемой:



Эта схема предполагает, что оба энантиомера вступают в реакцию с субстратом S с образованием второй молекулы такого же энантиомера.

Эта реакция в сокращенном виде описывает автокаталитическую стадию размножения каждого энантиомера. Последняя реакция в схеме показывает взаимное исчезновение энантиомеров с образованием оптически неактивных (ахиральных) продуктов. Обратим внимание на то, что все стадии приведенной схемы симметричны относительно энантиомеров, то есть приведенная схема реакций на первый взгляд не может привести к различному содержанию энантиомеров в смеси. Однако эта схема в явном виде описывает реакцию, протекающую в открытой системе, то есть в системе, находящейся в потоке вещества.

Запишем кинетические уравнения, соответствующие приведенной схеме:

$$\begin{aligned}\frac{dA_L}{dt} &= w_0 + k_1SA_L - k_{-1}A_L^2 - k_2A_LA_D \\ \frac{dA_D}{dt} &= w_0 + k_1SA_D - k_{-1}A_D^2 - k_2A_LA_D\end{aligned}\quad (3.15)$$

Видно, что кинетические уравнения, описывающие изменения концентрации энантиомеров существенно нелинейны.

Для приведения системы уравнений (3.15) к безразмерному виду введем безразмерное время $\tau = k_1St$:

$$\begin{aligned}\frac{dA_L}{d\tau} &= \frac{w_0}{k_1S} + A_L - \frac{k_{-1}}{k_1S}A_L^2 - \frac{k_2}{k_1S}A_LA_D \\ \frac{dA_D}{d\tau} &= \frac{w_0}{k_1S} + A_D - \frac{k_{-1}}{k_1S}A_D^2 - \frac{k_2}{k_1S}A_LA_D\end{aligned}\quad (3.16)$$

Домножим оба уравнения на коэффициент k_{-1}/k_1S и получим безразмерную систему уравнений:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{d\tau} &= w + x - x^2 - \alpha xy \\ \frac{dy}{d\tau} &= w + y - y^2 - \alpha xy\end{aligned}\quad (3.17)$$

где $x = \frac{k_{-1}}{k_1S}A_L$; $y = \frac{k_{-1}}{k_1S}A_D$ – безразмерные концентрации

энантиомеров, $w = \frac{w_0k_{-1}}{(k_1S)^2}$; $\alpha = \frac{k_2}{k_{-1}}$ – безразмерные параметры.

Будем рассматривать ситуацию, когда $\alpha > 1$. Стационарные

состояния рассматриваемой динамической системы находим, приравнивая правые части уравнений в (3.17) нулю:

$$\begin{aligned} w + x_s - x_s^2 - \alpha x_s y_s &= 0 \\ w + y_s - y_s^2 - \alpha x_s y_s &= 0 \end{aligned} \quad (3.18)$$

Вычитая друг из друга уравнения в системе (3.18), получаем уравнение, которое легко приводится к виду:

$$(x_s - y_s)(1 - x_s - y_s) = 0 \quad (3.19)$$

Из (3.19) очевидно, что существуют стационарные состояния, соответствующие следующим случаям:

$$x_s = y_s \quad (3.20)$$

$$x_s + y_s = 1 \quad (3.21)$$

Подставляя условия (3.20) и (3.21) в одно из уравнений системы (3.18), получаем в явном виде концентрации энантиомеров в стационарных состояниях. Условию (3.20) соответствует решение

$$x_s = \frac{1 \pm \sqrt{1 + 4w(1 + \alpha)}}{2(1 + \alpha)} \quad (3.22)$$

Из условия неотрицательности концентрации x_s следует, что физический смысл имеет только знак "+" перед квадратным корнем в решении (3.22). Таким образом, симметричное решение, соответствующие условию (3.20) имеет следующий вид:

$$x_s = y_s = \frac{1 + \sqrt{1 + 4w(1 + \alpha)}}{2(1 + \alpha)} \quad (3.23)$$

Условию (3.21) соответствует несимметричное решение:

$$x_s = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{w}{\alpha - 1}}; \quad y_s = \frac{1}{2} \mp \sqrt{\frac{1}{4} - \frac{w}{\alpha - 1}} \quad (3.24)$$

Требование, чтобы величины концентрации представляли собой действительные числа, означает положительность подкоренного выражения в решении (3.24). Это условие определяет область существования несимметричного решения:

$$\alpha \geq 1 + 4w \quad (3.25)$$

Определим теперь устойчивость полученных стационарных точек. Матрица линейных коэффициентов для системы уравнений (3.17) имеет

ВИД

$$\begin{pmatrix} 1-2x_s - \alpha y_s & -\alpha x_s \\ -\alpha y_s & 1-2y_s - \alpha x_s \end{pmatrix} \quad (3.26)$$

Коэффициенты характеристического уравнения

$$\begin{aligned} \sigma &= (\alpha + 2)(x_s + y_s) - 2 \\ \Delta &= (1 - 2x_s - \alpha y_s)(1 - 2y_s - \alpha x_s) - \alpha^2 x_s y_s \end{aligned} \quad (3.27)$$

Подставляя в выражения (3.27) условие (3.21) и решение (3.24), получим:

$$\begin{aligned} \sigma &= \alpha \\ \Delta &= \alpha - 1 - 4w \end{aligned} \quad (3.28)$$

Коэффициенты (3.28) показывают, что несимметричное решение устойчиво во всей области его существования (3.25). Подставляя в (3.27) решение (3.23) можно показать, что симметричное решение в этой области становится неустойчивым.

На рисунке 3.4 показана зависимость концентрации энантиомеров от величины безразмерного параметра w .

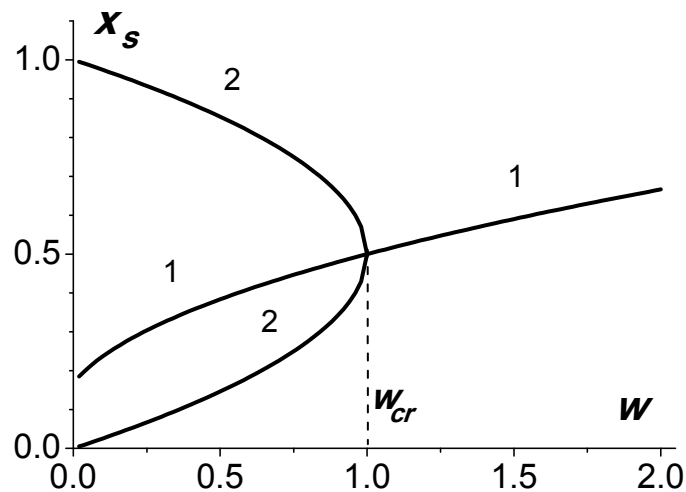


Рис. 3.4 Симметричное (1) и несимметричное (2) стационарные состояния в системе, описываемой схемой (3.14) ($\alpha=5$).

Из рисунка 3.4 видно, что при величине безразмерного параметра w меньше критического значения $w_{cr} = (\alpha - 1)/4$ симметричное состояние системы с равными концентрациями оптически активных энантиомеров становится неустойчивым, и появляются два новых состояния с преобладанием одного из энантиомеров. Таким образом, нелинейная химическая схема в открытой системе легко объясняет

преобладание одного из энантиомеров, характерное для живых организмов, то есть демонстрирует достаточно нетривиальные кинетические закономерности.

Для того чтобы убедиться в правильности полученных выводов, найдем численное решение системы уравнений (3.17) в области бистабильности (Рис. 3.5).

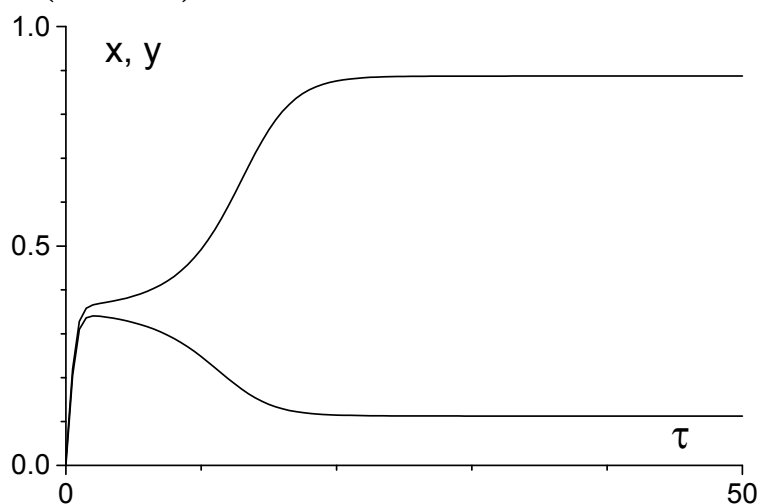


Рис. 3.5 Кинетические кривые изменения концентрации энантиомеров в соответствии с уравнениями(3.17) ($\alpha=5$, $w=0.4$).

Фазовый портрет рассматриваемой динамической системы представлен на рисунке 3.6. Этот рисунок иллюстрирует полученный нами выше вывод о существовании в анализируемой системе седловой особой точки, разделяющей две устойчивые особые точки, соответствующие несимметричному стационарному состоянию.

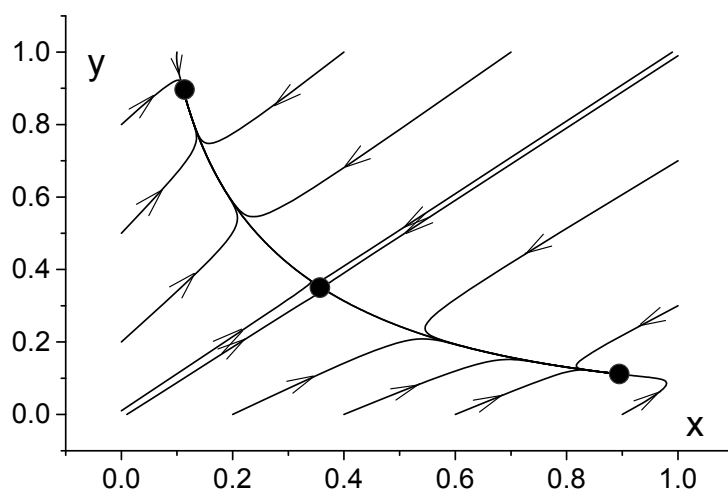
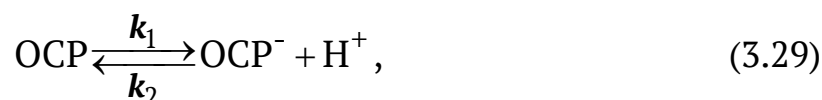


Рис. 3.6 Фазовый портрет динамической системы, описанной схемой реакций (3.14).

3.5 Термокинетическая бистабильность

Рассмотрим кислотно-основное равновесие орто-крезилфталейна



устанавливающееся в буферном растворе, находящемся в замкнутом по веществу реакторе. Пусть раствор эффективно перемешивается, а температура стенок реактора поддерживается постоянной и равной T_0 . Будем облучать раствор светом, который поглощается только ионной (окрашенной) формой о-крезилфталейна. Поглощенный свет не производит химического действия, однако его энергия диссипирует в тепло, которое изменяет температуру раствора. Учтем, что реакция диссоциации является эндотермической и обозначим положительную энтальпию прямой реакции ΔH . Тогда система кинетических уравнений для этой динамической системы будет выглядеть следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{ОСР}^-]}{dt} &= ([\text{ОСР}]_0 - [\text{ОСР}^-]) k e^{-\frac{\Delta H}{RT}} - k_2 [\text{H}^+] [\text{ОСР}^-] \\ \frac{dT}{dt} &= \frac{P \varepsilon l}{C} [\text{ОСР}^-] - \frac{\lambda}{C} (T - T_0) + \frac{\Delta H V}{C} \frac{d[\text{ОСР}^-]}{dt} \end{aligned} \quad (3.30)$$

В системе уравнений (3.30) использованы следующие обозначения:

- $[\text{ОСР}^-]$ - концентрация о-крезилфталейна в ионной форме;
- $[\text{ОСР}]_0$ - исходная (суммарная) концентрация о-крезилфталейна;
- P - мощность облучающего света; l - длина оптического пути;
- ε - коэффициент поглощения о-крезилфталейна в ионной форме;
- λ - коэффициент теплопередачи через стенки реактора;
- C, V - теплоемкость и объем реактора, соответственно.

Первый член в правой части первого уравнения в системе (3.30) описывает прямую реакцию диссоциации о-крезилфталейна. При этом принято во внимание, что для простых процессов диссоциации энергия активации процесса близка к энтальпии реакции. Второй член этого уравнения описывает обратную реакцию с участием ионов водорода, концентрация которых в буферном растворе постоянна.

Первый член в правой части второго уравнения описывает поглощение света раствором. В соответствии с законом поглощения света этот член должен был бы содержать множитель

$$(1 - \exp(-\varepsilon l [\text{ОСР}^-])). \quad (3.31)$$

Однако для упрощения системы уравнений примем, что оптическая

плотность раствора в любой момент времени составляет небольшую величину. Этого всегда можно добиться в эксперименте, уменьшая концентрацию красителя или длину оптического пути раствора. В таком случае экспоненту в множителе (3.31) можно разложить в ряд, сохраняя два первых слагаемых.

Второй член в правой части второго уравнения описывает потерю тепла реактором за счет теплопроводности через стенки. Третий член учитывает изменение температуры за счет теплового эффекта реакции.

Приведем уравнения (3.30) к безразмерному виду, используя следующие обозначения:

$$\begin{aligned} x &= \frac{[\text{OCP}^-]}{[\text{OCP}]_0}; \quad y = \frac{RT}{\Delta H}; \quad \tau = kt; \\ \alpha &= \frac{k_2[\text{H}^+]}{k}; \quad \beta = \frac{P\varepsilon lR}{kC\Delta H}; \quad \gamma = \frac{\lambda R}{kC\Delta H}; \quad \delta = \frac{VR}{C} \end{aligned} \quad (3.32)$$

Уравнения (3.30) примут вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= (1-x)e^{-\frac{1}{y}} - \alpha x \\ \frac{dy}{d\tau} &= \beta x - \gamma(y-y_0) + \delta \frac{dx}{d\tau} \end{aligned} \quad (3.33)$$

Обратим внимание на то, что в уравнении коэффициенты α , β и γ в безразмерной форме отражают рН буфера, интенсивность облучения и эффективность теплотерь через стенки, соответственно. Все эти коэффициенты положительны и могут изменяться в эксперименте независимо друг от друга.

Для нахождения особых точек приравняем нулю правые части уравнений (3.33). Учитывая, что $dx/d\tau = 0$ из второго уравнения получим соотношение $x_s = \frac{\gamma}{\beta}(y_s - y_0)$. Подставив это соотношение в первое уравнение системы, (3.33) после преобразований имеем:

$$\frac{\gamma}{\beta}(y_s - y_0) = \frac{1}{1 + \alpha \exp(1/y_s)} \quad (3.34)$$

Уравнение (3.34) определяет координаты особых точек (y_s и, следовательно, x_s). Однако в аналитическом виде их нельзя определить, поскольку уравнение трансцендентно. Представим правую и левую

части уравнения (3.34) графически (Рис. 3.7).

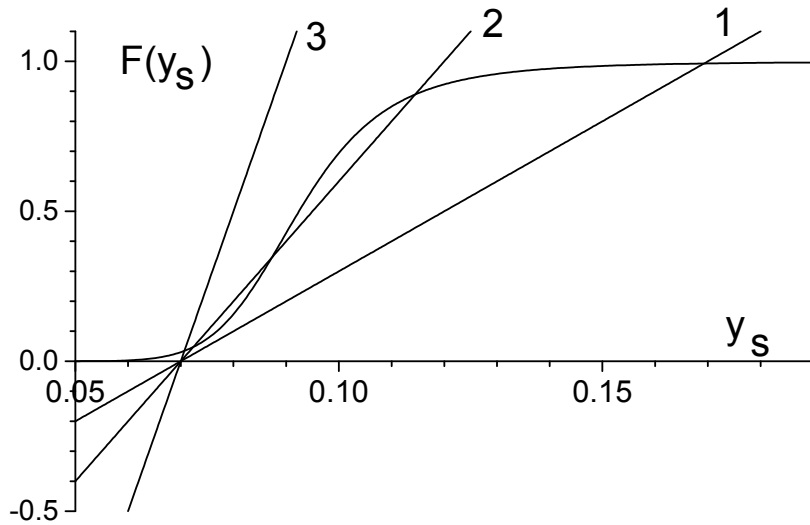


Рис. 3.7 Графическое решение уравнения (3.34); $\alpha=2.0 \cdot 10^{-5}$
 $y_0 = 0.07$; прямая 1 - $\gamma/\beta = 10$, прямая 2 - $\gamma/\beta = 20$, прямая 3 - $\gamma/\beta = 50$.

Из рисунка 3.7 видно, что в зависимости от величин параметров уравнение (3.34) имеет либо одно, либо три решения. Для определения устойчивости соответствующих этим решениям особых точек определим матрицу линейных коэффициентов:

$$\begin{pmatrix} -\alpha - e^{-1/y_s} & \frac{1-x_s}{y_s^2} e^{-1/y_s} \\ \beta - \delta \alpha - \delta e^{-1/y_s} & -\gamma - \delta \frac{1-x_s}{y_s^2} e^{-1/y_s} \end{pmatrix} \quad (3.35)$$

Из матрицы (3.35) получим коэффициенты характеристического уравнения:

$$\begin{aligned} \sigma &= \alpha + \gamma + e^{-1/y_s} + \delta \frac{1-x_s}{y_s^2} e^{-1/y_s} \\ \Delta &= (\alpha + e^{-1/y_s})(\gamma + \delta \frac{1-x_s}{y_s^2} e^{-1/y_s}) - \frac{1-x_s}{y_s^2} e^{-1/y_s} (\beta - \delta \alpha - \delta e^{-1/y_s}) \end{aligned} \quad (3.36)$$

Из полученных выражений (3.36) видно, что коэффициент σ всегда положителен, а знак коэффициента Δ - не определен. Для выяснения устойчивости особых точек, определим их координаты численным решением уравнения (3.34) и подставим их в выражения (3.36). Этим методом получаем, что прямой 1 на рисунке 3.7 соответствуют

координаты особой точки $x_s = 0.9927$; $y_s = 0.1693$, и эта особая точка устойчива ($\Delta > 0$). Прямой 3 на рисунке также соответствует устойчивая особая точка с координатами $x_s = 0.0347$; $y_s = 0.0707$. Прямая 2 на рисунке 3.7 демонстрирует три особые точки, две из которых устойчивы ($x_s = 0.8893$; $y_s = 0.1145$ и $x_s = 0.0474$; $y_s = 0.0723$), а третья ($x_s = 0.346$; $y_s = 0.0873$) характеризуется отрицательным коэффициентом Δ . Таким образом, прямой 3 соответствует существование двух устойчивых стационарных состояний системы, разделенных седловой точкой.

Полученный результат качественно легко понять, если принять во внимание, что правая часть уравнения (3.34) описывает расход тепла за счет теплопроводности через стенки реактора, а левая часть - теплоприход вследствие поглощения излучения. Тогда на рисунке 3.7 (прямая 2) левая особая точка соответствует низкотемпературному стационарному состоянию реактора, в котором краситель находится в не поглощающей излучение форме. Правая особая точка отражает высокотемпературное стационарное состояние с большим теплоприходом за счет поглощения излучения красителем в окрашенной форме.

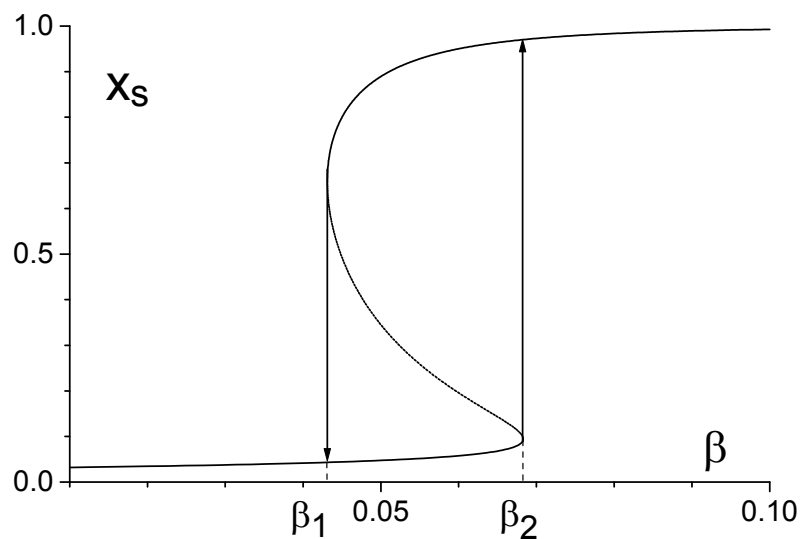


Рис. 3.8 Зависимость концентрации x_s в стационарном состоянии от мощности излучения.

Для определения области существования бистабильных решений построим зависимость концентрации ионизированной формы красителя (в безразмерной форме - x_s) от интенсивности облучения (в безразмерной форме - коэффициент β). На рисунке 3.8 видно, что имеется нижнее и верхнее критические значения мощности излучения,

между которыми существует два устойчивых стационарных состояния, то есть проявляется бистабильность системы. Для того чтобы перейти с нижней ветви зависимости на верхнюю (из низкотемпературного в высокотемпературное стационарное состояние), необходимо увеличивать мощность излучения до критического значения β_2 . Обратный переход с верхней ветви зависимости на нижнюю возможен в критической точке β_1 .

Таким образом, при изменении внешних условий рассматриваемая система демонстрирует гистерезис - различие в поведении при увеличении и уменьшении регулируемого параметра. Такие гистерезисные явления являются характерными для бистабильных систем и могут служить критерием для их экспериментального обнаружения.

3.6 Фотохимическая бистабильность

Рассмотрим термически обратимую фотохимическую реакцию, протекающую в замкнутом изотермическом реакторе в соответствии со схемой (3.37)



Первая реакция в этой схеме описывает превращение вещества A в вещество B , протекающее при поглощении света и обратное термическое превращение с константой скорости k .

Вторая реакция в схеме (3.37) показывает процесс концентрационного тушения возбужденных состояний вещества A . Концентрационное тушение представляет собой совокупность следующих стадий:



где k_d - суммарная константа скорости мономолекулярных безызлучательных процессов (внутренней конверсии, флуоресценции и т. п.); k_q - константа скорости бимолекулярного

тушения при столкновении возбужденной молекулы с молекулой того же вещества в основном состоянии.

Все процессы, указанные в схеме (3.38) являются быстрыми. В связи с этим для их учета можно воспользоваться квазистационарным приближением. Для этого запишем кинетическое уравнение для изменения во времени концентрации молекул в возбужденном состоянии:

$$\frac{dA^*}{dt} = \frac{I_a}{V} - k_d A^* - k_q A \cdot A^* - k_r A^* \quad (3.39)$$

где V – объем раствора;

I_a – интенсивность света, поглощенного раствором, которая определяется формулой:

$$I_a = I_0(1 - e^{-D}) \quad (3.40)$$

где: I_0 – интенсивность падающего на образец света; D – поглощение света (оптическая плотность) раствора, представляющая собой сумму поглощения всех компонент раствора:

$$D = D_A + D_B + D_C + \dots = \varepsilon_A l[A] + \varepsilon_B l[B] + \varepsilon_C l[C] + \dots \quad (3.41)$$

где ε – натуральный коэффициент поглощения света соответствующим веществом; l – длина оптического пути.

Приравняв нулю уравнение (3.39), получим величину концентрации возбужденных состояний:

$$A^* = \frac{I_a}{V(k_d + k_r + k_q A)} \quad (3.42)$$

Учитывая (3.42) скорость фотохимического превращения можно записать как:

$$k_r A^* = \frac{k_r I_a}{V(k_d + k_r + k_q A)} \quad (3.43)$$

Тогда квантовый выход реакции φ можно рассчитать по формуле:

$$\varphi = \frac{k_r}{k_d + k_r + k_q A} \quad (3.44)$$

Учитывая соотношения (3.40), (3.41), (3.44) и предполагая, что свет поглощается только исходным веществом А, запишем кинетическое уравнение для концентрации исходного вещества в реакторе:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} = & -\frac{I_0}{V}(1 - e^{-\varepsilon_A l A})\varphi + k(A_0 - A) = \\ & -\frac{I_0}{V}(1 - e^{-\varepsilon_A l A})\frac{k_r}{k_d + k_r + k_q A} + k(A_0 - A) \end{aligned} \quad (3.45)$$

Приведем уравнение(3.45) к безразмерному виду, используя следующие обозначения:

$$x = \varepsilon_A l A; \quad \tau = kt; \quad i = \frac{I_0 \varepsilon_A l k_r}{kV(k_d + k_r)}; \quad \alpha = \frac{k_q}{(k_d + k_r)\varepsilon_A l}; \quad (3.46)$$

Получим уравнение

$$\frac{dx}{d\tau} = -\frac{i(1 - e^{-x})}{1 + \alpha x} + x_0 - x = P(x) \quad (3.47)$$

Приравняем нулю правую часть уравнения (3.47) для нахождения особых точек:

$$\frac{1 - e^{-x_s}}{1 + \alpha x_s} = \frac{x_0 - x_s}{i} \quad (3.48)$$

Решим полученное равенство. На рисунке 3.9 построены правая и левая части равенства (3.48).

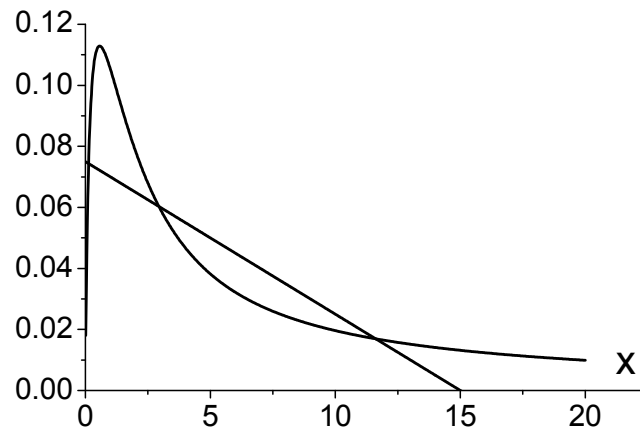


Рис. 3.9 Графическое решение уравнения (3.48) ($\alpha = 5$; $i = 200$; $x_0 = 15$).

Видно, что в зависимости от величины параметров i , α и x_0 возможно одно или три решения уравнения (3.48) и, соответственно стационарных состояния. Для определения их устойчивости достаточно взять производную правой части уравнения (3.47) - $\frac{\partial P}{\partial x}$ и определить ее знак в x_s , соответствующих особым точкам. Этим способом можно

убедиться, что крайние особые точки на рисунке 3.9 устойчивы, а средняя - неустойчива.

Зависимость координат особых точек от интенсивности облучения i показана на рисунке 3.10. В этой зависимости наблюдается характерная для бистабильных систем гистерезисная петля.

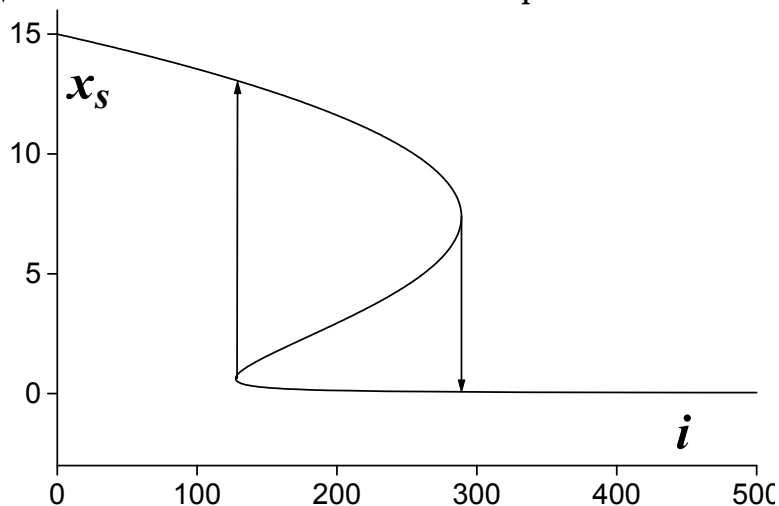


Рис. 3.10 Зависимость концентрации исходного вещества в стационарном состоянии от интенсивности облучения.

Примеры, приведенные в разделах 3.4 - 3.6 иллюстрируют три наиболее часто встречающихся вида нелинейности химических систем:

- нелинейность, связанную с кинетическим порядком реакции и проведением реакции в системе с массообменом;
- термокинетическую нелинейность, вызванную Аррениусовской зависимостью константы скорости и неизотермическими условиями проведения реакции, и
- фотохимическую нелинейность, вызванную нелинейными законами поглощения света.

Следует обратить внимание на то, что во всех приведенных примерах нетривиального поведения в системе можно выделить обратную связь, которая представляет собой либо автоускорение, либо автозамедление реакции.

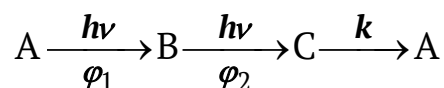
Задачи

1. Запишите систему кинетических уравнений и качественно проанализируйте поведение динамической системы, представляющей собой раствор окрашенного вещества, находящегося в растворе под действием света (схема элементарных процессов представлена на рисунке 3.2) в предположении малой оптической плотности раствора и постоянства температуры.

2. Найдите область устойчивости симметричного решения (3.23) задачи о схеме Франка (раздел 3.4).

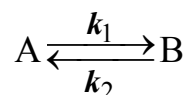
3. Пусть в растворе имеется три поглощающих свет вещества **A**, **B** и **C** с различной концентрацией и различными молярными коэффициентами поглощения. Определите, какую часть света, падающего на раствор, поглощает каждое из этих веществ.

4. Найдите число стационарных состояний (число особых точек) для фотохимической реакции, протекающей в изотермическом замкнутом реакторе в соответствии со следующей схемой:



считая, что свет поглощают вещества **A** и **B**. Проанализируйте устойчивость особых точек.

5. Найдите число стационарных состояний (и определите их устойчивость) для обратимой реакции, протекающей в неизотермическом замкнутом реакторе:



при условии, что реактор облучается светом, который поглощается только веществом **A**, энтальпия реакции ΔH . Определите условия существования решений различного типа.

6. Определите, может ли наблюдаться бистабильности при облучении светом газа, в котором наблюдается димер-мономерное равновесие NO_2 .

4. Колебательные химические реакции. Анализ особых траекторий

4.1 Возможность колебательного протекания химического процесса. Предельный цикл

Колебательное протекание химических процессов экспериментально наблюдалось неоднократно в течение последних 100-150 лет. Однако обычно такие наблюдения были сделаны в сложных гетерогенных системах под внешним воздействием и, таким образом, казались исследователям весьма частным явлением. Ситуация изменилась после наблюдения Б. П. Белоусовым колебательной химической реакции в жидком растворе. Это реакция окисления малоновой или лимонной кислоты бромат-ионом в присутствии ионов церия. После изучения этой реакции А. М. Жаботинским к изучению колебательных химических процессов приступило большое число исследователей. Широкий резонанс, который имела в научном мире реакция Белоусова-Жаботинского, связан с тем, что обычно гомогенные химические реакции не демонстрируют колебательного поведения.

Прежде чем приступить к рассмотрению методов описания колебательных химических реакций покажем, что обыкновенные дифференциальные уравнения, по структуре подобные кинетическим уравнениям, могут иметь колебательное решение. Рассмотрим систему двух дифференциальных уравнений следующего вида (пример Пуанкаре):

$$\begin{aligned}\frac{dX}{dt} &= Y + X(1 - X^2 - Y^2) \\ \frac{dY}{dt} &= -X + Y(1 - X^2 - Y^2)\end{aligned}\tag{4.1}$$

Уравнения (4.1) демонстрируют единственную особую точку $X_0 = Y_0 = 0$

Перепишем уравнение (4.1) в полярных координатах: $X = r \cos \theta$; $Y = r \sin \theta$. После несложных преобразований получим систему уравнений:

$$\begin{aligned}\frac{dr}{dt} &= r(1 - r^2) \\ \frac{d\theta}{dt} &= -1\end{aligned}\tag{4.2}$$

Непосредственно из уравнений (4.2) видно, что, траектория

$$r = 1; \theta = \theta_0 - t$$

является решением уравнения (4.2). Это решение представляет собой движение изображающей точки по окружности единичного радиуса (Рис. 4.1).

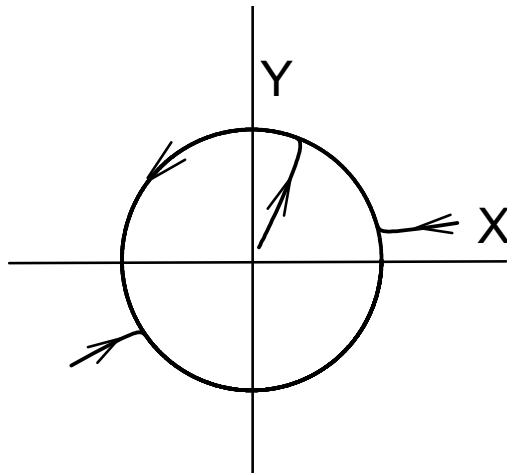


Рис. 4.1 Фазовые траектории в соответствии с уравнениями (4.2)

Таким образом, переменных X и Y через равные промежутки времени принимают исходное значение, то есть описывают колебательный процесс. Решения уравнений (4.2) с заданными начальными условиями, показанные на рисунке 4.1, показывают, что траектории, начинающиеся из точек, не лежащих на единичной окружности, с течением времени стремятся к этой окружности и также демонстрируют колебательное поведение. Такой тип траекторий носит название "устойчивый предельный цикл". Предельные циклы описывают самоподдерживающееся колебательное поведение динамических систем. Предельный цикл называется устойчивым, если небольшие возмущения фазовой траектории в течение времени стремятся к нулю, то есть фазовые траектории вблизи цикла стремятся к нему. Как мы увидим позже, динамические системы могут иметь также неустойчивые предельные циклы.

4.2 Анализ особых траекторий. Критерии существования предельных циклов

Предыдущее рассмотрение показало, что кроме особых точек в фазовом пространстве могут существовать особые траектории: сепаратрисы седла и предельные циклы. Эти траектории отличаются тем, что они делят фазовое пространство на области, границы которых не могут пересекаться фазовыми траекториями. Для анализа поведения особых траекторий используется метод индексов Пуанкаре.

Рассмотрим динамическую систему, которая описывается уравнениями (4.3):

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= P(X,Y) \\ \frac{dY}{dt} &= Q(X,Y) \end{aligned} \quad (4.3)$$

Построим на фазовой плоскости произвольную замкнутую кривую, не проходящую через особые точки. В каждой точке этой кривой, используя уравнения (4.3) можно построить вектор, отражающий направление движения изображающей точки динамической системы (Рис. 4.2).

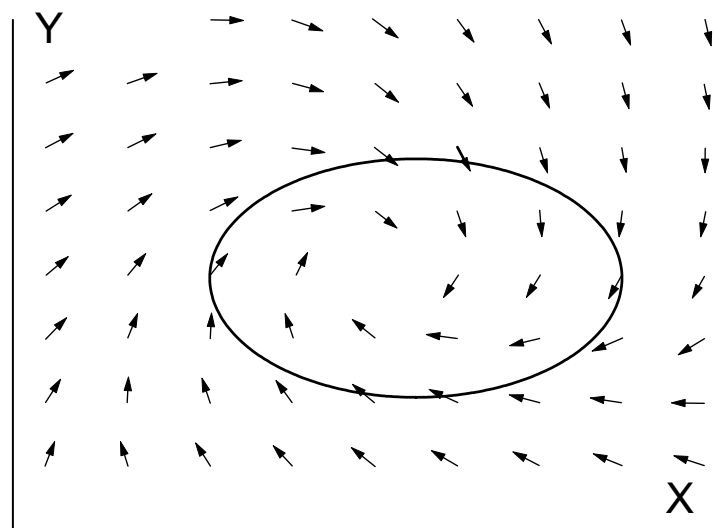


Рис. 4.2 Векторное поле динамической системы.

Начиная с некоторой точки, будем двигаться вдоль выбранной кривой против часовой стрелки и считать число оборотов вектора, отражающего направление движения системы. Полученное число оборотов является целым (положительным или отрицательным, в зависимости от направления оборотов) и называется индексом Пуанкаре. Для индекса Пуанкаре доказаны следующие свойства:

- индекс Пуанкаре кривой, не содержащей особых точек равен нулю;
- индекс кривой, охватывающей узел, фокус или центр, равен +1;
- индекс кривой, охватывающей седло, равен -1;
- индекс кривой, охватывающей несколько особых точек равен сумме индексов этих точек;
- индекс кривой, охватывающей замкнутую траекторию (предельный цикл), равен +1.

Эти свойства позволяют получить следствия, которые могут быть использованы при анализе фазового портрета динамической системы:

1. Внутри замкнутой траектории (предельного цикла) находится хотя бы одна особая точка. Вообще говоря, число особых точек внутри предельного цикла должно быть нечетно, причем число седел на единицу меньше числа остальных особых точек.
2. Пусть замкнутая кривая, не проходящая через особые точки, ни в одной своей точке не имеет общей касательной с фазовыми траекториями. Такая кривая носит названия «цикл без контакта». Во всех точках цикла без контакта фазовые траектории либо входят внутрь цикла, либо выходят наружу цикла. Цикл без контакта имеет индекс Пуанкаре равный +1. Число особых точек внутри такого цикла подчиняется тем же правилам, что и число особых точек внутри предельного цикла.
3. Если в некоторой области фазового пространства можно построить цикл без контакта, все фазовые траектории направлены внутрь него, а внутри цикла имеется единственная неустойчивая особая точка, то она окружена предельным циклом.

Сформулированное в п. 1 и п. 2 заключение о нечетности числа особых точек, как правило, справедливо в химических системах. Исключениями являются случаи, когда особые точки находятся на границах области определения системы. В частности, если рассматриваемая модель допускает неограниченное возрастание переменных, особая точка может находиться в бесконечности. Примером такой системы является модель теплового взрыва, рассмотренная в разделе 1.2. В этой модели мы нашли две особые точки. Низкотемпературная особая точка оказалась устойчивой. Было показано также, что более высокотемпературная особая точка - неустойчива. По физическому смыслу рассматриваемой модели ясно, однако, что в этой модели температура реагирующей смеси может неограниченно возрасти. Таким образом, существует еще одна устойчивая особая точка, соответствующая бесконечно большой температуре. Единственная неустойчивая точка в этой системе является седлом, разделяющим две устойчивые особые точки.

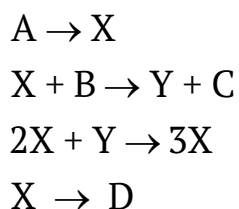
Заключение, приведенное в п.3, позволяет определять, имеются ли в рассматриваемой системе предельные циклы и, таким образом, колебательные решения.

Существует также целый ряд других критериев и теорем, которые могут быть использованы для ответа на вопрос, демонстрирует ли

исследуемая динамическая система колебательное поведение. Эти критерии заинтересованный читатель может найти в специальной литературе. Мы ограничимся только еще одной теоремой, которая утверждает следующее: если устойчивый фокус в ходе изменения параметров системы превращается в неустойчивый, рождается предельный цикл, охватывающий этот фокус. Рождение предельного цикла в ходе такой трансформации фазового портрета носит название «бифуркация Андронова-Хопфа».

4.3 Брюсселятор

Одна из схем химического превращения, с использованием которой исследовалось колебательное протекание реакции, носит название «брюсселятор» (по месту разработки - Брюсселю) или тримолекулярная модель. Это - идеализированная схема, не имеющая точного соответствия какой-либо реальной химической реакции. Однако она описывает и предсказывает многие явления, которые наблюдаются в эксперименте, и, одновременно, достаточно проста для анализа. Схема представляет собой следующий набор стадий:



Константы скорости всех стадий в этой схеме реакций приняты за единицу для упрощения анализа. Вещества **A**, **B**, **C** и **D** считаются взятыми в избытке, так что их концентрация не меняется во времени. Таким образом, интересующими нас переменными являются только концентрации веществ **X** и **Y**. Кинетические уравнения для такой схемы реакций легко могут быть записаны в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= A + X^2Y - BX - X \\ \frac{dY}{dt} &= BX - X^2Y \end{aligned} \tag{4.4}$$

Обратим внимание, что кинетическая схема содержит нелинейный член – тримолекулярную стадию, а также обратную связь - увеличение концентрации вещества **X** в реакции с его участием (автокаталитическая стадия 3).

Уравнения (4.4) позволяют легко найти стационарное состояние. Приравняв нулю оба уравнения, находим координаты стационарной точки:

$$\begin{aligned} X_s &= A, \\ Y_s &= B/A \end{aligned} \quad (4.5)$$

Для определения устойчивости этой особой точки запишем матрицу линейных коэффициентов:

$$\begin{pmatrix} 2X_s Y_s - B_s - 1 & X_s^2 \\ B - 2X_s Y_s & -X_s^2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} B - 1 & A^2 \\ -B & -A^2 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Коэффициенты характеристического уравнения имеют вид:

$$\sigma = A^2 + 1 - B; \quad \Delta = A^2 \quad (4.7)$$

Коэффициенты (4.7) показывают, что при увеличении параметра B особая точка теряет свою устойчивость. Таким образом, при $B = A^2 + 1$ наблюдается бифуркация Андронова-Хопфа. При $B > A^2 + 1$ неустойчивая особая точка оказывается окруженной предельным циклом. Численное решение системы уравнений (4.4), иллюстрирующее колебательное поведение системы, приведено на рисунке 4.3.

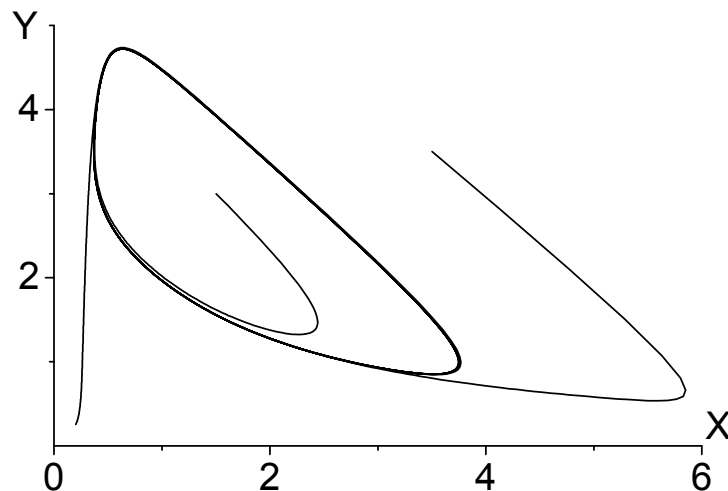


Рис. 4.3 Фазовые траектории в соответствии с уравнениями (4.4), $A = 1$, $B = 3$.

4.4 Устойчивость работы химического реактора

Рассмотрим химическую реакцию первого порядка $A \rightarrow B$, протекающую в проточном реакторе идеального перемешивания, температура стенок которого поддерживается постоянной и равной T_0 . Кинетическое уравнение для концентрации исходного вещества можно записать в следующем виде:

$$\frac{dA}{dt} = -Ake^{-\frac{E_a}{RT}} + \frac{q}{V}(A_0 - A) \quad (4.8)$$

где q - объемная скорость поступающего в реактор и удаляемого из реактора потока; V - объем реактора;

A_0 - концентрация исходного реагента в поступающем в реактор потоке;

k, E_0 - предэкспонент и энергия активации реакции.

Кинетическое уравнение для изменения температуры смеси в реакторе запишем в следующем виде:

$$C\rho V \frac{dT}{dt} = Ake^{-\frac{E_a}{RT}} V \Delta H - \lambda(T - T_0) - C\rho q(T - T_i) \quad (4.9)$$

где C, ρ - удельная теплоемкость и плотность среды; T_i - температура поступающего в реактор потока.

Уравнения (4.8) и (4.9) по сути представляют собой условия материального и теплового баланса реактора. Следует обратить внимание на то, что эти уравнения содержат некоторые приближения. В частности, в них предполагается, что плотность и теплоемкость вещества в реакторе не зависят от степени превращения.

Для приведения уравнений (4.8) и (4.9) к безразмерному виду можно использовать следующую процедуру. Обозначим все независимые переменные исследуемой системы с использованием коэффициентов Q_i :

$$\begin{aligned} x &= Q_1 A; \\ y &= Q_2 T; \\ \tau &= Q_3 t; \end{aligned} \quad (4.10)$$

Подставим обозначения (4.10) в исходные уравнения:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{d\tau} &= -\frac{k}{Q_3} x e^{-\frac{E_a Q_2}{Ry}} + \frac{q}{V Q_3} (A_0 Q_1 - x) \\ \frac{dy}{d\tau} &= \frac{Q_2 k \Delta H}{Q_1 Q_3 C_p} x e^{-\frac{E_a Q_2}{Ry}} + \left(\frac{\lambda T_0}{C_p V} + \frac{q T_i}{V} \right) \frac{Q_2}{Q_3} - \left(\frac{\lambda}{C_p V} + \frac{q}{V} \right) \frac{y}{Q_3}\end{aligned}\quad (4.11)$$

Приравняем единице три коэффициента перед слагаемыми в уравнениях (4.11):

$$\frac{k}{Q_3} = 1; \quad \frac{E_a Q_2}{R} = 1; \quad \frac{Q_2 k \Delta H}{Q_1 Q_3 C_p} = 1 \quad (4.12)$$

Из полученных соотношений определим искомые коэффициенты Q_1 , Q_2 и Q_3 . Обратим внимание на то, что, приравнявая единице коэффициенты перед теми или иными слагаемыми можно получить безразмерные уравнения различного вида.

С использованием описанной процедуры уравнения (4.8) и (4.9) приводятся к безразмерному виду (4.13):

$$\begin{aligned}\frac{dx}{d\tau} &= -x e^{-1/y} + \alpha(x_0 - x) \\ \frac{dy}{d\tau} &= x e^{-1/y} + \beta(y_0 - y)\end{aligned}\quad (4.13)$$

при следующих обозначениях:

$$\begin{aligned}x &= \frac{\Delta H R}{C_p E_a} A; \quad y = \frac{R T}{E_a}; \quad \tau = k t; \\ x_0 &= \frac{\Delta H R}{C_p E_a} A_0; \quad y_0 = \frac{R}{E_a} \frac{\lambda T_0 + C_p q T_i}{\lambda + C_p q}; \quad \alpha = \frac{q}{V k}; \quad \beta = \frac{\lambda + C_p q}{C_p V k};\end{aligned}$$

Стационарные состояния системы находим из уравнений:

$$-x_s e^{-1/y_s} + \alpha(x_0 - x_s) = 0 \quad (4.14)$$

$$x_s e^{-1/y_s} + \beta(y_0 - y_s) = 0 \quad (4.15)$$

Складывая уравнения (4.14) и (4.15), получим соотношение:

$$\alpha(x_0 - x_s) + \beta(y_0 - y_s) = 0 \quad (4.16)$$

Подставив (4.16) в (4.15), получим уравнение, из которого можно найти

координаты особых точек:

$$\beta (y_s - y_0) = \frac{\alpha x_0}{1 + \alpha e^{1/y_s}} \quad (4.17)$$

График правой части уравнения (4.17) представлен на рисунке 4.4. Поскольку левая часть уравнения (4.17) представляет собой линейную функцию, очевидно, что рассматриваемая система может иметь либо одну, либо три особые точки.

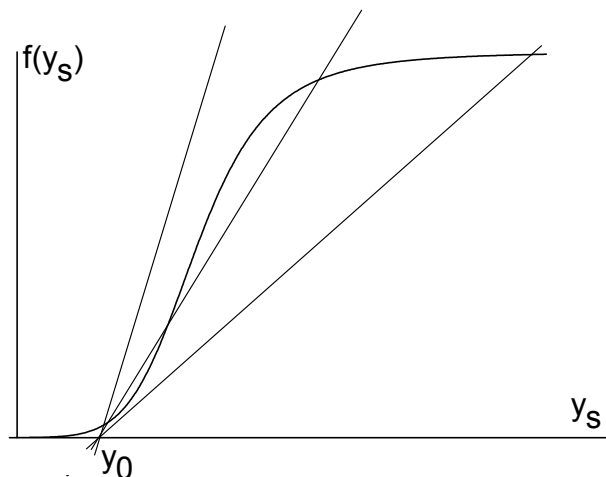


Рис. 4.4. График функции в правой части уравнения (4.17).

Еще один способ определения числа особых точек при анализе устойчивости химического реактора заключается в построении следующей бифуркационной диаграммы. Преобразуем уравнение (4.17) к следующему виду:

$$y_0 = y_s - \frac{\alpha x_0}{\beta(1 + \alpha e^{1/y_s})} \quad (4.18)$$

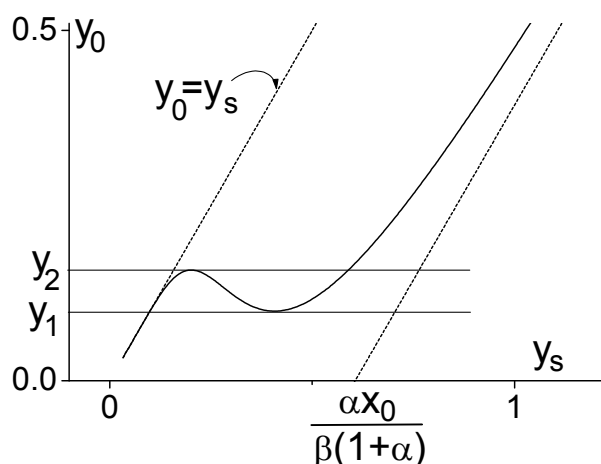


Рис. 4.5. Бифуркационная диаграмма (уравнение (4.18))
 $x_0 = 0.1, \alpha = 0.1, \beta = 0.015$.

На рисунке 4.5 показана зависимость (4.18) и ее асимптоты. Из рисунка видно, что в диапазоне температур стенки $y_1 < y_0 < y_2$ в системе имеется три стационарных состояния.

Для проведения анализа фазового портрета построим главные изоклины рассматриваемой системы. Приравнивая нулю правую часть первого из уравнений (4.13), получим выражение

$$x = \frac{\alpha x_0}{\alpha + e^{-1/y}} \quad (4.19)$$

Из второго уравнения системы (4.13) получим:

$$x = \beta(y - y_0)e^{1/y} \quad (4.20)$$

Изоклины (4.19) и (4.20) представлены на рисунке 4.6.

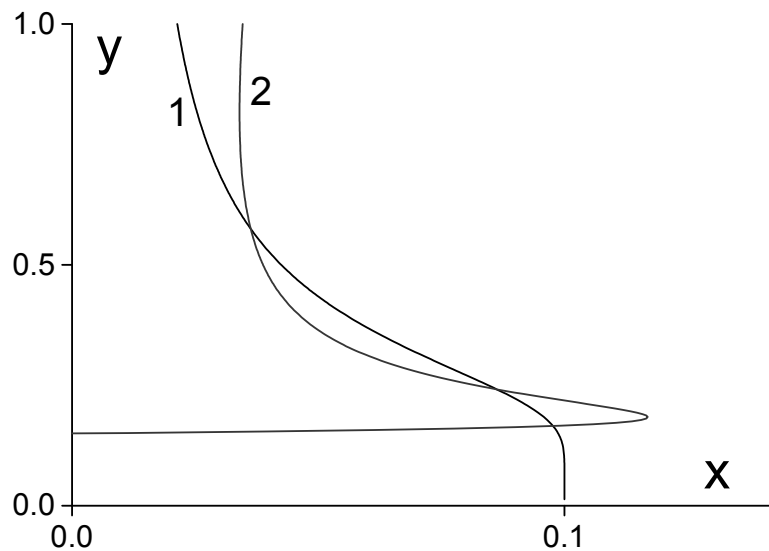


Рис. 4.6. Главные изоклины системы в соответствии с уравнением (4.19) – 1, и (4.20) – 2; $x_0 = 0.1$, $y_0 = 0.15$, $\alpha = 0.1$, $\beta = 0.015$.

Для определения устойчивости особых точек определим матрицу линейных коэффициентов для уравнений (4.13):

$$\begin{pmatrix} -e^{-1/y_s} - \alpha & -\frac{x_s}{y_s^2} e^{-1/y_s} \\ e^{-1/y_s} & \frac{x_s}{y_s^2} e^{-1/y_s} - \beta \end{pmatrix} \quad (4.21)$$

Используя матрицу (4.21), получим коэффициенты характеристического уравнения:

$$\sigma = \alpha + \beta + e^{-1/y_s} - \frac{x_s}{y_s^2} e^{-1/y_s} \quad (4.22)$$

$$\Delta = \beta(\alpha + e^{-1/y_s}) - \frac{\alpha x_s}{y_s^2} e^{-1/y_s} \quad (4.23)$$

Определим область устойчивости стационарных состояний. Для этого приравняем нулю величину σ в (4.22)

$$\alpha + \beta + e^{-1/y_s} - \frac{x_s}{y_s^2} e^{-1/y_s} = 0 \quad (4.24)$$

и выразим из полученного равенства (4.24) величину $x_s e^{-1/y_s}$. Полученное выражение подставим в (4.15) и преобразуем к виду:

$$y_0 = y_s - \frac{y_s^2}{\beta} (\alpha + \beta + e^{-1/y_s}) \quad (4.25)$$

Выразим из (4.24) величину x_s , подставим ее в равенство (4.14) и получим выражение:

$$x_0 = \frac{y_s^2}{\alpha} (1 + \alpha e^{1/y_s}) (\alpha + \beta + e^{-1/y_s}) \quad (4.26)$$

Выражения (4.25) и (4.26) в параметрическом виде определяют границу устойчивости особых точек на плоскости $x_0 - y_0$ (Рис. 4.7).

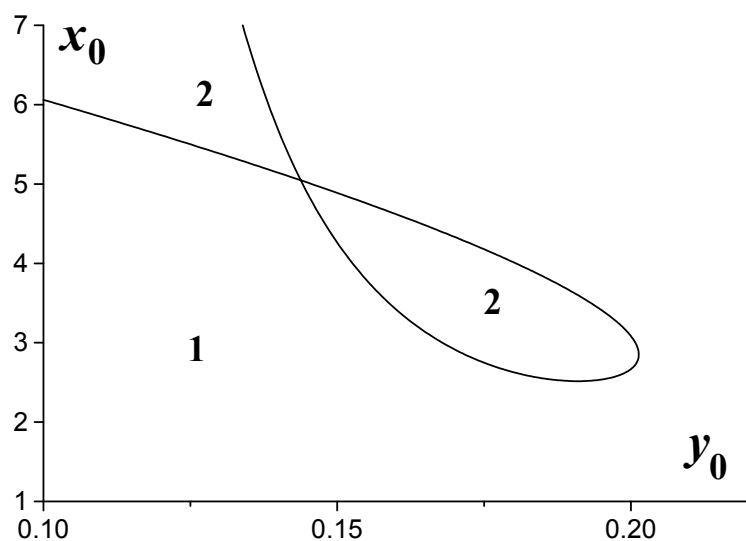


Рис. 4.7 Граница устойчивости особых точек ($\sigma = 0$).
 $\alpha = 0.05$, $\beta = 0.5$.

В области 1 на рисунке 4.7 величина σ положительна и, таким образом, особые точки устойчивы. В области 2 - особые точки неустойчивы.

Приравнивая нулю выражение (4.23) для коэффициента Δ , находим область параметров, в которой существует более одной особой точки. Действительно, при $\Delta < 0$ особая точка является седлом и разделяет две других особых точки. Аналогично тому, как это было сделано выше, найдем в параметрическом виде уравнения кривой $\Delta = 0$:

$$x_0 = \frac{\beta}{e^{1/y_s}} \left[\frac{y_s(1 + \alpha e^{1/y_s})}{\alpha} \right]^2$$

Совместно кривые $\sigma = 0$ и $\Delta = 0$ показаны на рисунке 4.8. Эти кривые разбивают плоскость параметров x_0, y_0 на несколько областей. В области параметров 1 на рисунке 4.8 имеется единственная устойчивая особая точка. В области 2 единственная точка становится неустойчивой. Таким образом, при переходе границы областей 1, 2 наблюдается

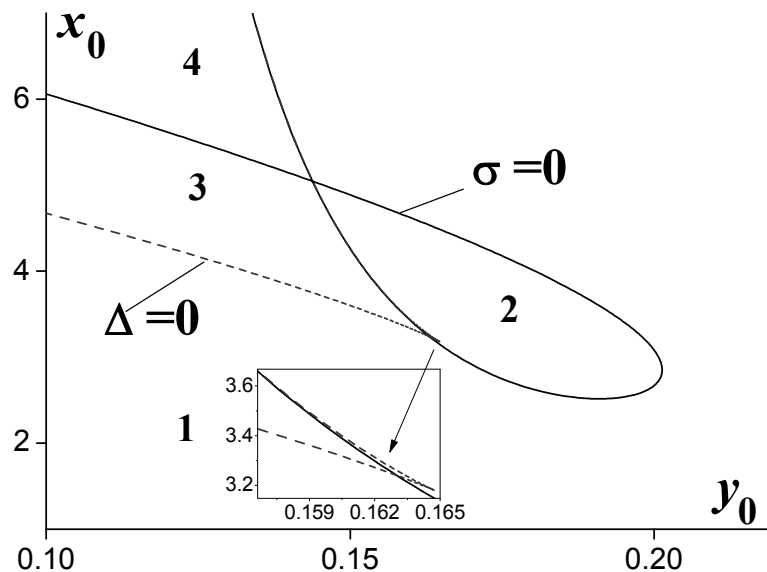


Рис. 4.8 Кривые $\sigma = 0$ и $\Delta = 0$ ($\alpha = 0.05, \beta = 0.5$).

бифуркация Хопфа-Андронова, при которой рождается предельный цикл. Это означает, что в области 2 наблюдается колебательное поведение рассматриваемой системы. В области 3 и 4 имеются седловая особая точка, разделяющая две другие точки, которые мы обозначим А и В. В области 4 точки А и В устойчивы. В области 3 одна из точек А и В устойчива, а другая - неустойчива. Следует отметить, что на границе между областями 2 и 3 кривые $\sigma = 0$ и $\Delta = 0$ не совпадают друг с другом. Это можно показать, если увеличить масштаба рисунка 4.8. Таким

образом, на плоскости x_0 , y_0 имеются небольшие области, внутри которых поведение реактора отличается от тех, которые описаны выше. Отметим также, что кривая $\sigma = 0$ характеризует устойчивость только одной особой точки, а именно той, которая гладко изменяет свою устойчивость. Устойчивость двух других особых точек, возникающих при пересечении кривой $\Delta = 0$ необходимо анализировать отдельно.

Приведенное рассмотрение особых точек показывает, что даже в случае простой реакции первого порядка в проточном химическом реакторе может реализоваться достаточно большой набор режимов работы. Для более полного представления об этих режимах рассмотрим возможные фазовые портреты системы.

4.5 Колебательные режимы химического реактора

Приведенный в предыдущем разделе анализ устойчивости стационарных состояний проточного химического реактора недостаточен для ответа на вопрос о наличии или отсутствии колебательных режимов реакции при том или ином наборе параметров. Для выявления колебательных режимов необходимо использовать методы анализа особых траекторий, некоторые из которых рассмотрены в разделе 4.2. Проиллюстрируем сначала использование цикла без контакта для доказательства наличия колебательного процесса.

Пусть в проточном реакторе, как и прежде, протекает реакция первого порядка, динамика которой описывается уравнениями:

$$\frac{dx}{d\tau} = -xe^{-1/y} + \alpha(x_0 - x) = P(x, y) \quad (4.27)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = xe^{-1/y} + \beta(y_0 - y) = Q(x, y) \quad (4.28)$$

Выберем параметры проточного реактора так, чтобы в системе существовало только одно стационарное состояние и соответствующая особая точка являлась неустойчивой. Такими параметрами являются, например, $\alpha = 0.05$, $\beta = 0.5$, $x_0 = 3.0$, $y_0 = 0.18$. Выбранная точка попадает в область 2 на рисунке 4.8 и, следовательно, соответствует существованию единственного неустойчивого стационарного состояния. Построим главные изоклины системы (Рис. 4.9) На рисунке ось ординат взята в логарифмическом масштабе для наглядности.

Для построения цикла без контакта проведем прямую параллельно оси абсцисс через точку y_0 . Вдоль этой прямой правая часть уравнение

(4.28) положительна, т.е. во всех точках этой прямой координата y растет во времени (производная в левой части уравнения (4.28) положительна). Таким образом, фазовые траектории пересекают построенную прямую снизу вверх.

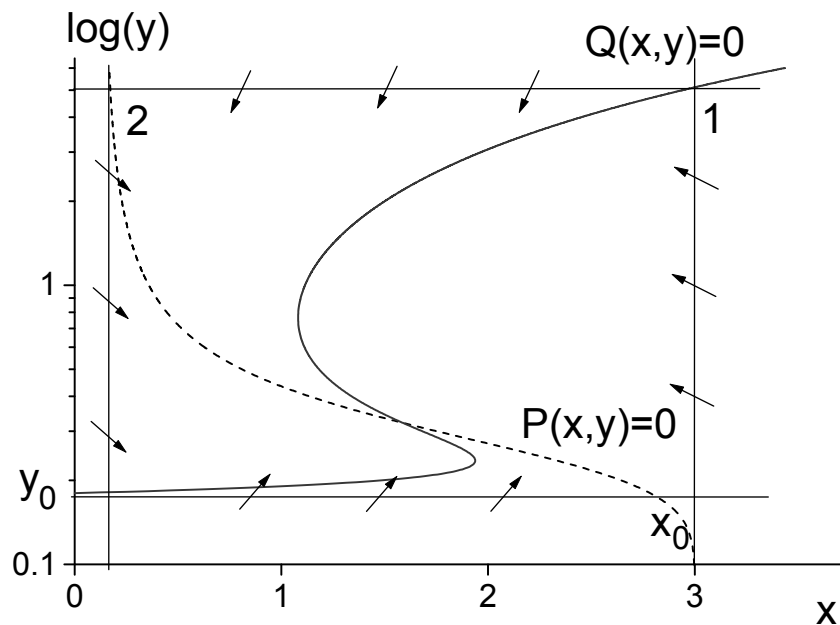


Рис. 4.9 Главные изоклины системы (4.27) и (4.28) и цикл без контакта

Через точку x_0 проведем вертикальную прямую $x = x_0$. В соответствии с уравнением (4.27) в каждой точке этой прямой переменная x уменьшается, т.е. фазовые траектории направлены влево.

Через точку пересечения прямой $x = x_0$ и кривой $Q(x,y) = 0$ (обозначена на рисунке 4.9 цифрой 1) проведем еще одну горизонтальную прямую до пересечения ее с кривой $P(x,y) = 0$ (обозначена цифрой 2). В точке 1 правая часть уравнения (4.28) обращается в нуль, в силу уравнения кривой $Q(x,y) = 0$. При движении влево вдоль горизонтальной прямой, проходящей через точку 1, переменная x уменьшается, а переменная y сохраняет свое значение. В соответствии с уравнением (4.28) уменьшение переменной x делает отрицательной правую часть уравнения (4.28). Таким образом, в каждой точке этой прямой фазовые траектории направлены вниз.

Завершим построение цикла без контакта проведением второй вертикальной прямой через точку 2. В точке 2 правая часть уравнения (4.27) равна нулю (поскольку она принадлежит изоклине $P(x,y) = 0$). При движении вниз по прямой, проходящей через точку 2, переменная y

уменьшается, в правой части уравнения (4.27) уменьшается первое, отрицательное слагаемое. Отсюда можно заключить, что в каждой точке этой прямой фазовые траектории направлены вправо.

Таким образом, мы построили замкнутый контур и доказали, что все фазовые траектории на границах этого контура направлены внутрь контура. В этом случае построенный контур является циклом без контакта. Поскольку внутри него имеется единственная неустойчивая особая точка, можно заключить, что в системе имеется устойчивый предельный цикл, описывающий колебательное протекание реакции. Результаты численного интегрирования уравнений (4.27) и (4.28) показаны на рисунке 4.10.

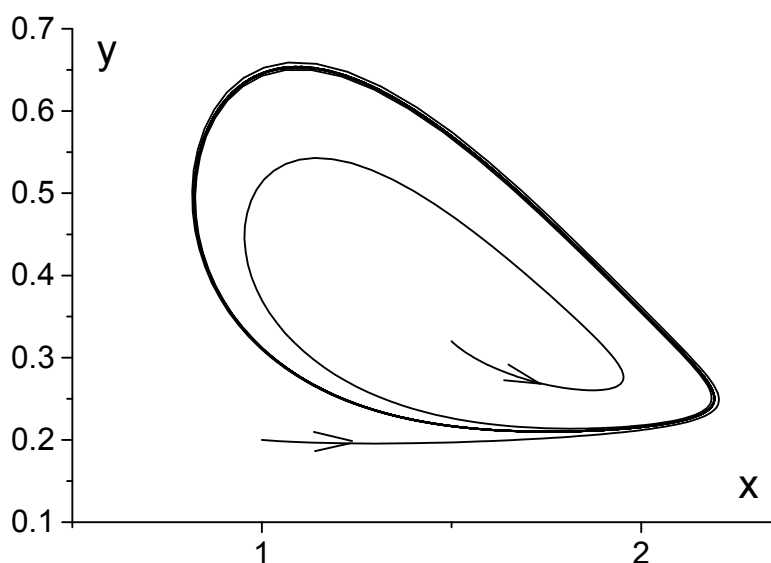


Рис. 4.10 Фазовые траектории, полученные численным расчетом в соответствии с уравнениями (4.27) и (4.28) $\alpha = 0.05$, $\beta = 0.5$, $x_0 = 3.0$, $y_0 = 0.18$.

Рассмотренное доказательство наличия колебательного поведения системы является достаточным, но не необходимым. В действительности наличие неустойчивой особой точки не является необходимым условием колебательного протекания процесса. Это связано с тем, что кроме устойчивых предельных циклов в фазовом пространстве могут существовать также неустойчивые предельные циклы. Неустойчивым предельным циклом также является замкнутая особая траектория, соответствующая колебательному протеканию процесса. Отличием неустойчивого цикла от устойчивого является то, что фазовые траектории вблизи устойчивого цикла стремятся к нему, а вблизи от неустойчивого цикла – уходят от цикла неограниченно далеко. Таким образом, сколь угодно малое возмущение приводит к

нарушению колебательного процесса, описываемого неустойчивым предельным циклом.

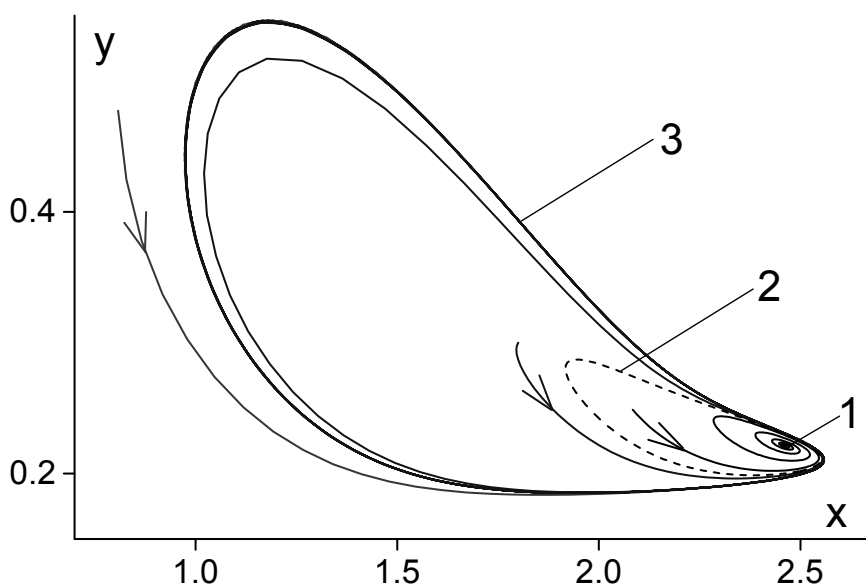


Рис. 4.11 Фазовые траектории, полученные численным расчетом в соответствии с уравнениями (4.27) и (4.28) $\alpha = 0.05$, $\beta = 0.5$, $x_0 = 3.0$, $y_0 = 0.1676$.

Неустойчивые предельные циклы, как правило, существуют одновременно с устойчивыми. Тогда фазовый портрет системы представляет собой устойчивую особую точку типа узел или фокус, окруженную последовательно неустойчивым и устойчивым предельными циклами (Рис. 4.11).

На Рис. 4.11 показаны результаты численного расчета фазовых траекторий для проточного реактора. Особая точка, соответствующая стационарному состоянию системы, (отмечена на рисунке цифрой 1) устойчива. Фазовые траектории вблизи от этой особой точки стремятся к ней. Особая точка окружена неустойчивым предельным циклом (обозначен цифрой 2). Если начальные условия выбраны вне этого цикла траектории стремятся к внешнему устойчивому предельному циклу (на рисунке отмечен цифрой 3). Таким образом, для того чтобы реализовался колебательный режим работы реактора, необходимо достаточно сильное возмущение, выводящее изображающую точку из области, ограниченной неустойчивым циклом. Такой режим возникновения колебаний называется "жестким".

Учитывая возможность жестких режимов колебательных процессов в проточном реакторе идеального перемешивания, рассмотрим возможные фазовые портреты такой системы (Рис. 4.12).

На рисунке 4.12а показан единственный устойчивый узел. На рисунках 4.12б и в показаны фазовые портреты, соответствующие жесткому и мягкому режимам возбуждения колебательной реакции. В первом случае в системе имеется устойчивая, а во втором случае - неустойчивая особые точки. Рисунки 4.12г, д и е соответствуют наличию

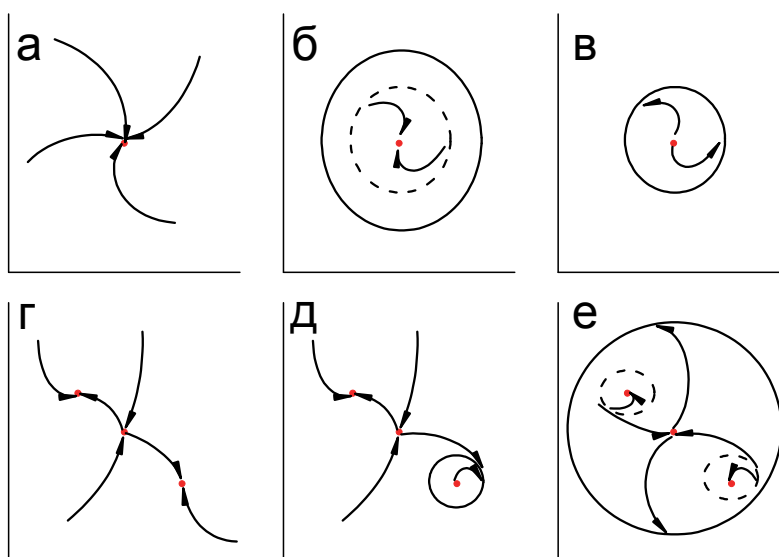


Рис. 4.12. Некоторые фазовые портреты для проточного реактора.

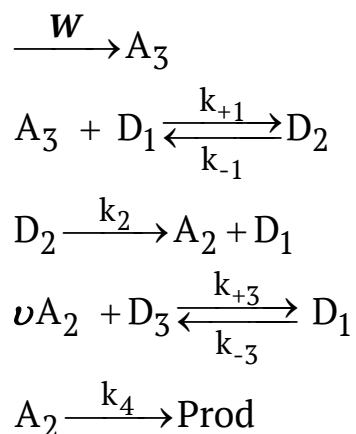
трех стационарных состояний. На рисунке 4.12г седловая точка разделяет две устойчивых особые точки, например, два фокуса. Рисунок 4.12д иллюстрирует случай, когда один из этих фокусов становится неустойчивым, и вокруг него имеется устойчивый предельный цикл. Все три особые точки в свою очередь могут быть окружены большим предельным циклом. Один из возможных вариантов показан на рисунке 4.12е.

Приведенными фазовыми портретами не исчерпываются типы кинетического поведения проточного реактора. В частности, рассмотрение процесса радикальной полимеризации в проточном реакторе, показывает возможность существования пяти особых точек.

Задачи

1. Получите колебательное решение системы уравнений Пуанкаре при различных начальных условиях.

2. Определите фазовый портрет следующей ферментативной реакции:



В этой схеме A_3 и A_2 означают аденозинтрифосфат и аденозиндифосфат. Эти соединения являются субстратами ферментативных реакций. D_1 , D_2 и D_3 обозначают различные формы фермента. D_1 – фермент в активной форме, D_2 – фермент-субстратный комплекс, D_3 – запас фермента в неактивной форме, которая переходит в активную форму при комплексообразовании с ν молекулами аденозиндифосфата. Для уменьшения числа уравнений используйте следующие приближения:

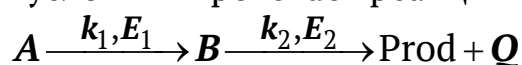
1) $D_3 \approx D_{\Sigma} \gg D_1, D_2$

2) Скорость изменения концентраций ферментов велика настолько, что для всех форм ферментов можно использовать квазистационарное приближение.

3. Определите фазовый портрет реакции $A \xrightarrow{k} \text{Prod}$ с энергией активации E и тепловым эффектом Q , протекающей в неизотермическом реакторе объемом V с температурой стенки T_0 , в который с постоянной объемной скоростью q подается реагент с A_0 . Считать, что реагент из реактора не выводится (реактор полунепрерывного действия или реактор с рециклом).

4. Термокинетические колебания по Франк-Камененцкому.

Определите фазовый портрет системы, в которой в неизотермических условиях протекает реакция



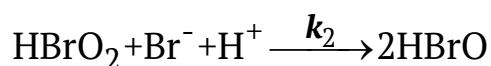
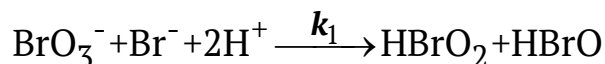
считая, что концентрация исходного вещества A постоянна, а тепловой эффект первой реакции пренебрежимо мал.

5. Динамические системы с тремя и более переменными

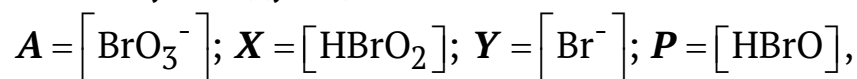
5.1 Орегонатор

Наиболее хорошо изученным примером нетривиального кинетического поведения химической системы является реакция Белоусова-Жаботинского. Это колебательная реакция окисления лимонной или малоновой кислоты в присутствии каталитических количеств ионов церия. Химически обоснованный механизм этой реакции был предложен Р.Филдом, Е.Кересом и Р.Нойесом и в научной литературе обозначается ФКН. Этот механизм включает десять химических реакций с семью промежуточными веществами. Позднее было найдено, что упрощенная схема реакций сохраняет наиболее важные черты предложенного механизма. Эта схема включает в себя следующие стадии.

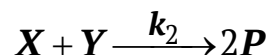
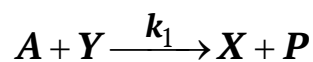
1. Реакции, протекающие при высокой концентрации бромид-иона:



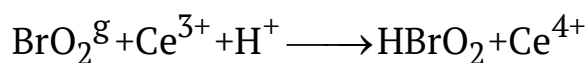
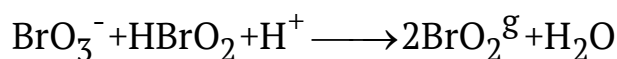
Используя следующие обозначения



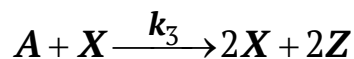
приведенные стадии записываются следующим образом:



2. Реакции, протекающие при низкой концентрации бромид-иона:

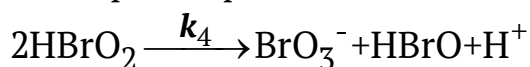


Считая скорость радикальных реакций и концентрацию Ce^{3+} большими, запишем суммарную реакцию в виде:

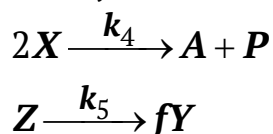


где $Z = [\text{Ce}^{4+}]$.

3. Реакции регенерации:

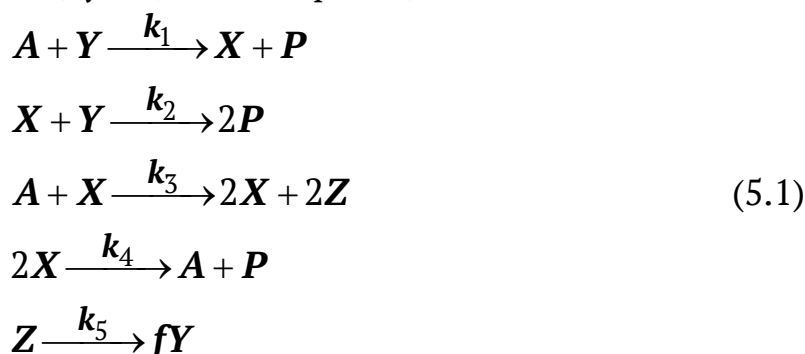


Эти реакции записываются в следующем виде:



Стехиометрический коэффициент f и константа скорости окисления органической кислоты меняются в зависимости от природы и степени бромирования органической кислоты. Таким образом, эти величины представляют собой варьируемые параметры.

В целом, получается следующая схема реакции:



В предположении постоянства концентрации бромат-иона (вещество А) приведенная схема реакций включает три переменных - концентрации веществ X, Y и Z. Система кинетических уравнений, соответствующая схеме реакций (5.1), содержит три уравнения и имеет вид:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A][Y] - k_2[X][Y] + k_3[A][X] - k_4[X]^2$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = -k_1[A][Y] - k_2[X][Y] + fk_5[Z] \quad (5.2)$$

$$\frac{d[Z]}{dt} = 2k_3[A][X] - k_5[Z]$$

Приведение системы уравнений (5.2) к безразмерным переменным дает следующий результат:

$$\frac{dx}{d\tau} = \sigma(y - xy + x - qx^2)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = -y - xy + fz \quad (5.3)$$

$$\frac{dz}{d\tau} = \varpi(x - z)$$

где $x = \frac{k_2}{k_1[A]}[X]$; $y = \frac{k_2}{k_3[A]}[Y]$; $z = \frac{k_2k_5}{2k_1k_3[A]^2}[Z]$;

$$\tau = k_1[A]t; \sigma = \frac{k_3}{k_1}; q = \frac{k_1 k_4}{k_2 k_3}; \varpi = \frac{k_5}{k_1[A]}.$$

Использование известных кинетических характеристик индивидуальных стадий дает возможность оценить величины всех параметров в схеме:

$$\sigma \approx 6.0 \cdot 10^3; q \approx 8.4 \cdot 10^{-6}; 0 < f < 2; 0 < \varpi < 12.4; \quad (5.4)$$

Модель, которой соответствует система уравнений (5.3) с параметрами (5.4) носит название "орегонатор". Обратим внимание на то, что параметры в системе уравнений (5.3) таковы, что скорости изменения всех переменных различны по порядку величины.

Стационарные точки находятся приравниванием нулю правых частей уравнений (5.3). Оказывается, что при любом $f > 0$ в положительном октанте пространства x, y, z имеется единственное стационарное состояние:

$$x_0 = \frac{1 - f - q + [(1 - f - q)^2 + 4q(1 + f)]^{1/2}}{2q}; \quad (5.5)$$

$$y_0 = \frac{fx_0}{1 + x_0}; z_0 = x_0;$$

Матрица коэффициентов линеаризованной системы уравнений (5.3) имеет вид:

$$\begin{pmatrix} \sigma(1 - 2qx_0 - y_0) & \sigma(1 - x_0) & 0 \\ -y_0 & -1 - x_0 & f \\ \varpi & 0 & -\varpi \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

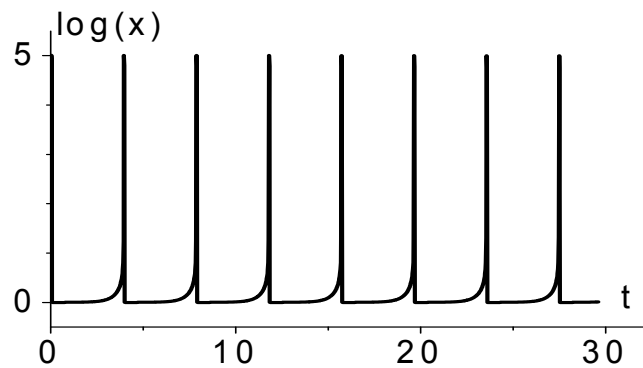


Рис. 5.1. Результат численного интегрирования системы уравнений (5.3) при $\sigma=6 \cdot 10^3$, $q=8.4 \cdot 10^{-6}$, $f=1$, $\varpi=12.4$.

Используя матрицу (5.6) можно получить характеристическое уравнение третьего порядка, определить знак действительных частей его корней и

выяснить устойчивость стационарного состояния при заданных значениях параметров. Действительно, находятся параметры, при которых особая точка неустойчива, и численное решение системы уравнений (5.3) демонстрирует колебательное поведение (Рис. 5.1).

5.2 Аттракторы различной размерности

Как мы видели, динамическое поведение системы, описываемой тремя переменными, может анализироваться теми же методами как с поведением систем с двумя переменными. В любом случае поведение системы изображается как совокупность фазовых траекторий в фазовом пространстве. Поскольку фазовые траектории имеют направление, соответствующее эволюции системы во времени, для их описания часто используется термин "фазовый поток". Размерность фазового пространства определяется числом независимых переменных, описывающих систему. Если динамическая система описывается тремя или более существенными переменными, фазовое пространство является трех- или более мерным. Запишем дифференциальные уравнения, описывающие динамическую систему в обобщенном виде:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{F}(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \quad (5.7)$$

где \mathbf{x} представляет собой n -мерный вектор независимых переменных, описывающих систему; $\dot{\mathbf{x}}$ - вектор их производных по времени; \mathbf{p} - вектор параметров.

Стационарные особые точки находятся, если приравнять нулю правые части уравнений (5.7) и решить полученную систему уравнений. Устойчивость особых точек анализируется так же, как мы это делали в случае системы двух дифференциальных уравнений. Для этого производится линеаризация системы уравнений (5.7). Используя коэффициенты полученной системы линейных уравнений, определяется знак корней λ_j характеристического уравнения. Особые точки являются устойчивыми, если все действительные части корней λ_j отрицательны, и неустойчивыми в противном случае. Естественно, что классификация особых точек в случае трех и более переменных становится значительно сложнее, чем в случае двух переменных, рассмотренном ранее в главе 2. Например, в системах с тремя переменными могут быть найдены особые точки типа узел-фокус или седло-узел. Это связано с тем, что одна пара корней характеристического уравнения описывает поведение фазовой траектории в проекции на одну плоскость, а другая пара – в проекции на другую плоскость в фазовом пространстве. Очевидно, что в

различных проекциях поведение фазовой траектории может быть различно.

Ранее мы видели также, что фазовый поток может стремиться не только к особым точкам, но и к особым траекториям - предельным циклам. Для описания такого поведения используется специальное понятие - аттрактор. Аттрактором называют многообразие в фазовом пространстве, к которому стремятся фазовые траектории. Устойчивый предельный цикл и устойчивая особая точка являются частным случаем аттрактора. Многообразие такого же типа, в случае если оно неустойчиво, часто называют репеллером. Если мы рассматриваем динамическую систему с двумя переменными, аттракторы и репеллеры могут иметь размерность нуль (особые точки) или один (предельные циклы). При анализе фазового пространства большей размерности могут быть найдены аттракторы большей размерности.

Рассмотрим динамическую систему, которая претерпевает бифуркацию Хопфа. При такой бифуркации возникает предельный цикл, то есть замкнутая траектория в фазовом пространстве, которая описывает колебательное поведение системы. Колебательное поведение заключается в том, что система через время периода колебаний T_1 возвращается в ту же точку фазового пространства (Рис. 5.2).

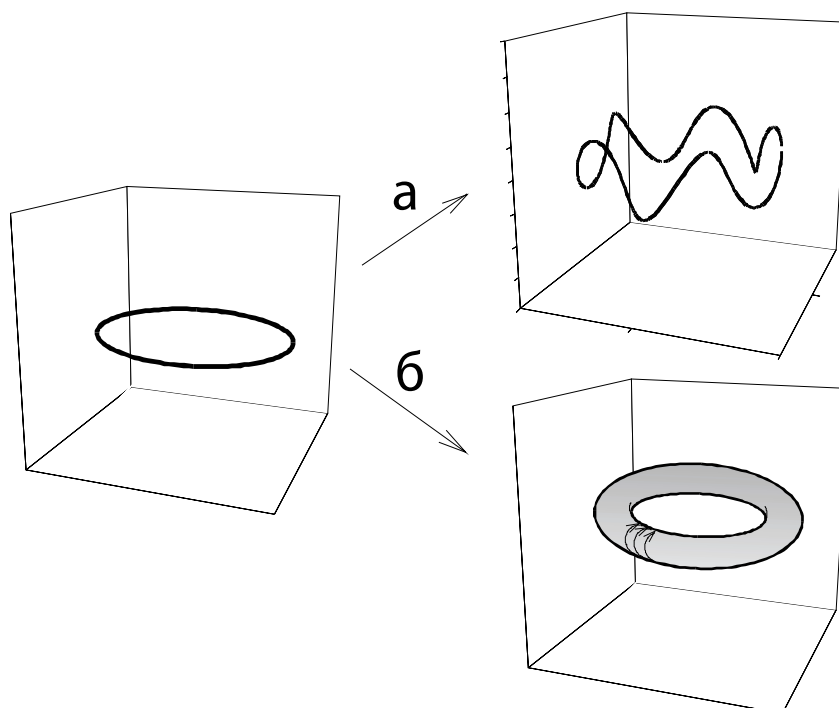


Рис. 5.2. Трансформация устойчивого предельного цикла при потере устойчивости.

Пусть теперь в ходе еще одной бифуркации в системе возникает еще одна колебательная мода - колебание с периодом T_2 . Кинетическое поведение системы зависит от соотношения периодов колебаний T_1 и T_2 . Если отношение периодов рационально, то есть $T_1 / T_2 = m / n$, где m , n – целые числа, то в системе будут наблюдаться колебания с периодом $T = nT_1 = mT_2$. В этом случае аттрактором является предельный цикл - сложная замкнутая кривая в фазовом пространстве (Рис.5.2.а). Если же отношение периодов T_1 и T_2 является иррациональным числом, система не может вернуться в исходную точку, поскольку условие $nT_1 = mT_2$ никогда не выполняется. В этом случае фазовая траектория последовательно проходит через все точки двумерного многообразия - тора (Рис.5.2 б). Таким образом, если предельный цикл в три- или более мерном фазовом пространстве теряет устойчивость, может возникнуть аттрактор с размерностью равной двум. Динамическое поведение системы в этом случае будет квазипериодическим. На рисунке 5.3 представлены примеры периодической и квазипериодической кинетики динамической системы.

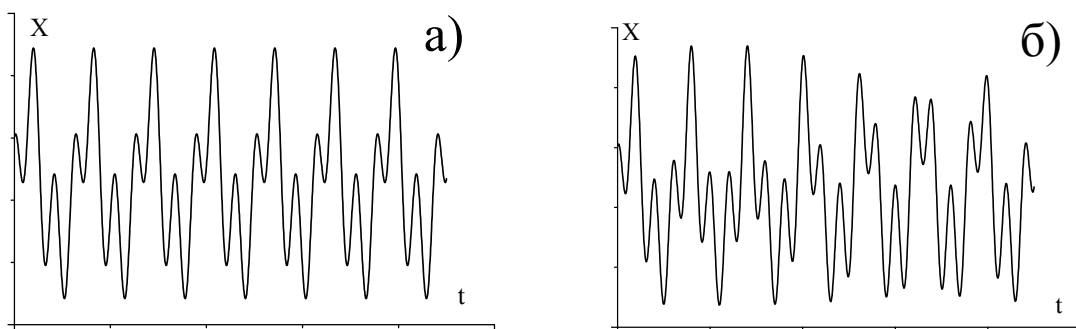


Рис. 5.3. Периодическое (а) и квазипериодическое (б) поведение динамической системы.

5.3. Последовательность бифуркаций динамической системы. Странный аттрактор

В предыдущем разделе было показано, что при изменении параметров многомерной динамической системы возможно усложнение ее кинетического поведения, которое вызывается возникновением аттракторов большей размерности. Таким образом, для динамических систем является характерной целая последовательность бифуркаций, в ходе каждой из которых становится неустойчивым имеющийся

аттрактор и возникает новый устойчивый аттрактор. На математических моделях было показано, что такая последовательность бифуркаций может быть неограниченно длинной и сопровождаться возникновением устойчивых многообразий все большей размерности. Кроме бифуркаций, связанных с возникновением аттракторов большей размерности, усложнение кинетического поведения возможно также при бифуркации удвоения периода. В этом случае при достижении управляющим параметром критической величины предельный цикл, сохраняя свою устойчивость, приобретает более сложную форму, как это показано на рисунке 5.4.

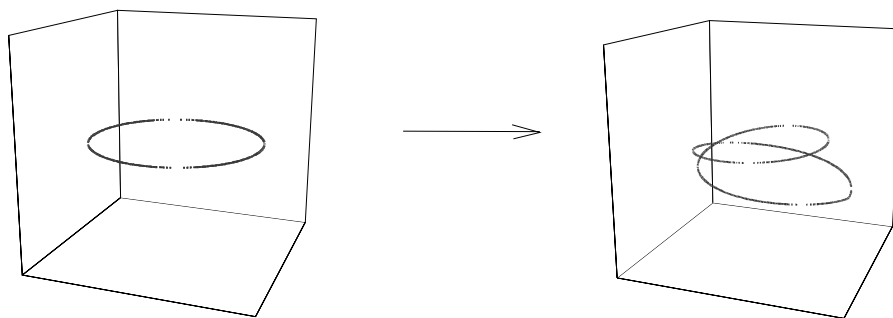


Рис. 5.4. Бифуркация удвоения периода.

Последовательность бифуркаций удвоения периода также может, вообще говоря, быть бесконечной и, таким образом, приводить к все более и более сложному кинетическому поведению. Несмотря на сложность наблюдаемой кинетической картины, получаемые аттракторы являются вполне определенными устойчивыми многообразиями, к которым стремится поток траекторий в фазовом пространстве. Следует, однако, отметить, что большая последовательность бифуркаций приведенного, вида наблюдается только в некоторых абстрактных математических моделях в достаточно узких диапазонах параметров. При другом выборе параметров и особенно в реальных экспериментальных системах, как правило, наблюдается две-три бифуркации подобного типа. Затем, после достижения управляющим параметром нового критического значения кинетическое поведение системы становится аperiодическим, случайным. Такой режим протекания динамического процесса принято называть динамическим хаосом. В этом случае не удастся обнаружить в системе аттракторы обычного типа. Наиболее известным примером хаотического поведения является турбулентное течение жидкости или газа. Проиллюстрируем хаотическое поведение динамической системы

на следующем примере. Пусть некая химическая реакция описывается следующим набором дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{d\tau} &= -(y + z) \\ \frac{dy}{d\tau} &= x + ay \\ \frac{dz}{d\tau} &= bx - cz + xz\end{aligned}\tag{5.8}$$

Единственная особая точка, соответствующая ненулевым значениям переменных, определяется следующими соотношениями параметров:

$$x_s = c - ab; \quad y = b - c / a; \quad z = c / a - b.$$

Линейный анализ устойчивости этой точки показывает, что фазовые траектории отталкиваются от нее в плоскости xy , но притягиваются к ней вдоль оси z . Проиллюстрируем поведение фазовых траекторий с помощью численного решения системы уравнений (5.8) (Рис. 5.5).

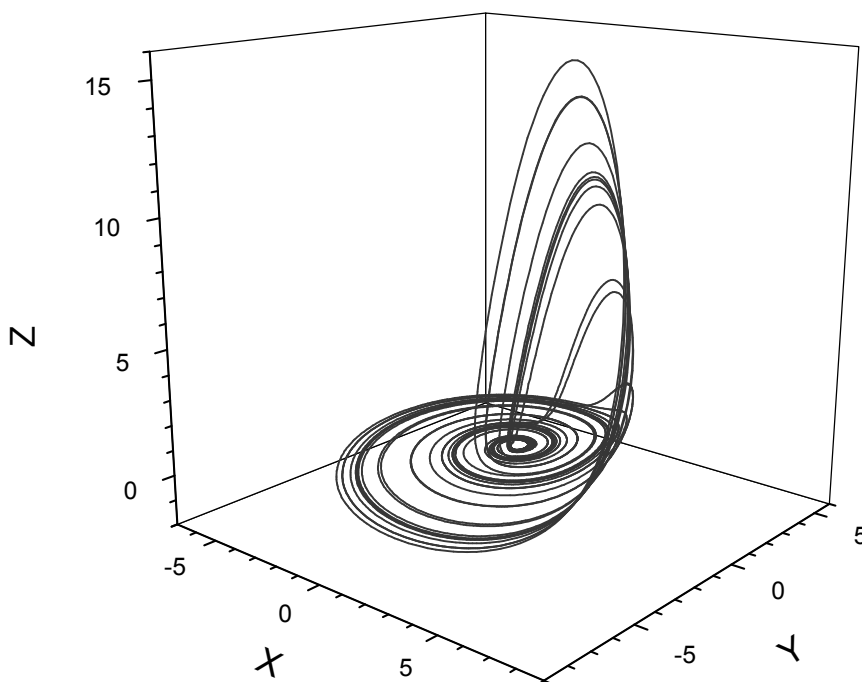


Рис. 5.5. Фазовая траектория в области странного аттрактора, полученная численным интегрированием уравнений (5.8).

Из рисунка видно, что удаляясь от особой точки в плоскости xy фазовая траектория в определенный момент поднимается по оси z и возвращается в область особой точки вдоль оси z . существенной

особенностью этой картины является то, что точка возврата траектории в плоскость x является случайной. Таким образом, рисунок 5.5 показывает, что фазовый поток в рассматриваемой системе стремится в некоторый ограниченный объем фазового пространства, однако находясь в этом объеме фазовые траектории ведут себя не закономерно, а случайным образом. Аттрактор, демонстрирующий это свойство, называется «странным аттрактором».

Зависимость от времени переменной x , соответствующая рисунку 5.5 показана на рисунке 5.6.

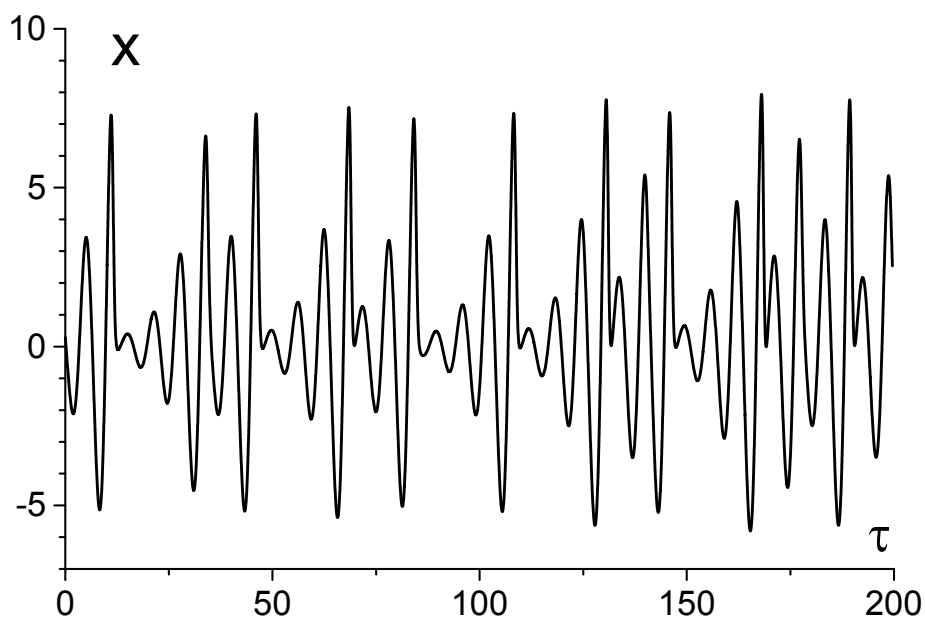


Рис. 5.6. зависимость от времени переменной в области странного аттрактора, полученная численным интегрированием уравнений (5.8).

5.4 Показатели Ляпунова. Отображение (сечение) Пуанкаре

Сравним рисунок 5.3б, на котором продемонстрировано квазипериодическое движение, и рисунок 5.6, на котором показано стохастическое поведение динамической системы. Можно заметить, что, несмотря на принципиальное различие этих видов кинетического поведения, различить их визуально на основании конечного отрезка кинетической зависимости, вообще говоря, нельзя. Для того чтобы определить тип кинетического поведения разработаны несколько методов.

Один из методов определения типа аттрактора заключается в вычислении показателей Ляпунова. Он основан на том, что в случае

стохастического поведения фазовые траектории с течением времени могут неограниченно расходиться в фазовом пространстве. Пусть вектор динамических переменных $\mathbf{x}(t)$ - некоторая фазовая траектория, проходящая через точку $\mathbf{x}(0)$. Рассмотрим фазовую траекторию $\mathbf{x}_1(t)$, проходящую через точку $\mathbf{x}_1(0)$, отстоящую от $\mathbf{x}(0)$ на малое расстояние $\xi(0) = \mathbf{x}(0) - \mathbf{x}_1(0)$. Изменение во времени разности между этими траекториями $\xi(t) = \mathbf{x}(t) - \mathbf{x}_1(t)$ описывается дифференциальными уравнениями изучаемой системы. Пока разность $\xi(t)$ между этими двумя траекториями мала, для оценки $\xi(t)$ может быть использована линеаризованная система дифференциальных уравнений, решением которой, как известно, является:

$$\xi(t) = \sum_j C_j \mathbf{e}_j \exp(\lambda_j t) \quad (5.9)$$

где C_j - постоянные интегрирования, определяемые начальными условиями; \mathbf{e}_j - собственные векторы, отвечающие различным собственным значениям λ_j матрицы линейных коэффициентов дифференциальных уравнений.

Каждый собственный вектор \mathbf{e}_j задает в пространстве векторов $\xi(t)$ направление такое, что начальное смещение в этом направлении с течением времени сохраняет направление и по величине меняется в соответствии с экспоненциальным законом с коэффициентом λ_j . Очевидно, что с течением времени в решении (5.9) остается единственная экспонента с максимальным коэффициентом. Отсюда понятно, что выражение

$$\{\lambda_j\} = \lim_{\substack{t \rightarrow \infty \\ \xi(0) \rightarrow \infty}} t^{-1} \ln(|\xi(t)| / |\xi(0)|) \quad (5.10)$$

при изменении направления исходного смещения $\xi(0)$ будет изменяться скачками, принимая конечный ряд значений $\{\lambda_j\}$, $j = 1, 2, \dots, n$, где n - размерность фазового пространства. Величины λ_j , рассчитанные в соответствии с (5.10), называются показателями Ляпунова. Они показывают насколько далеко с течением времени отходят друг от друга близкие траектории. Расстояние между траекториями вблизи от устойчивой особой точки стремится к нулю, поскольку траектории стремятся в эту точку. Таким образом, все показатели Ляпунова в этом

случае отрицательны. При наличии предельного цикла, расстояние между траекториями в некотором направлении остается постоянным, и один из показателей Ляпунова равен нулю. В случае особой точки типа инвариантный тор в трехмерном фазовом пространстве нулевыми оказываются два показателя Ляпунова, соответствующие двум частотам движения. В случае хаотического поведения системы хотя бы один из показателей Ляпунова положителен. Таким образом, в трехмерном фазовом пространстве тип аттрактора определяется в соответствии со следующими правилами:

$\{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3\} = (-, -, -)$ - устойчивый узел или фокус;

$\{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3\} = (0, -, -)$ - устойчивый предельный цикл;

$\{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3\} = (0, 0, -)$ - устойчивый тор;

$\{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3\} = (+, 0, -)$ - странный аттрактор.

Показатели Ляпунова могут быть численно рассчитаны, если известны дифференциальные уравнения, описывающие изучаемую систему. При анализе типа аттрактора в экспериментальных системах часто используют автокорреляционную функцию исследуемой переменной:

$$g(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} T^{-1} \int_0^T x(t)x(t+\tau)dt \quad (5.11)$$

или ее спектральную плотность (спектр мощности):

$$S(\omega) = \lim (2\pi T)^{-1} |X(\omega)|^2 \quad (5.12)$$

где $X(\omega) = \int_0^T x(t)e^{-i\omega t} dt$ - коэффициенты Фурье функции $x(t)$.

Автокорреляционная функция и спектральная плотность связаны между собой выражением:

$$S(\omega) = \pi^{-1} \int_0^{\infty} e^{-i\omega\tau} g(\tau) d\tau \quad (5.13)$$

Спектральная плотность переменной $x(t)$, показанной на рисунке 5.3б, представлена на рисунке 5.7а. Видно, что в случае квазипериодического поведения (аттрактор – инвариантный тор) в частотном спектре наблюдаются дискретные линии. В случае стохастического поведения, показанного на рисунке 5.6, частотный спектр становится непрерывным (Рис. 5.7б). Таким образом, по графику спектральной плотности можно определить тип аттрактора, определяющего динамическое поведение.

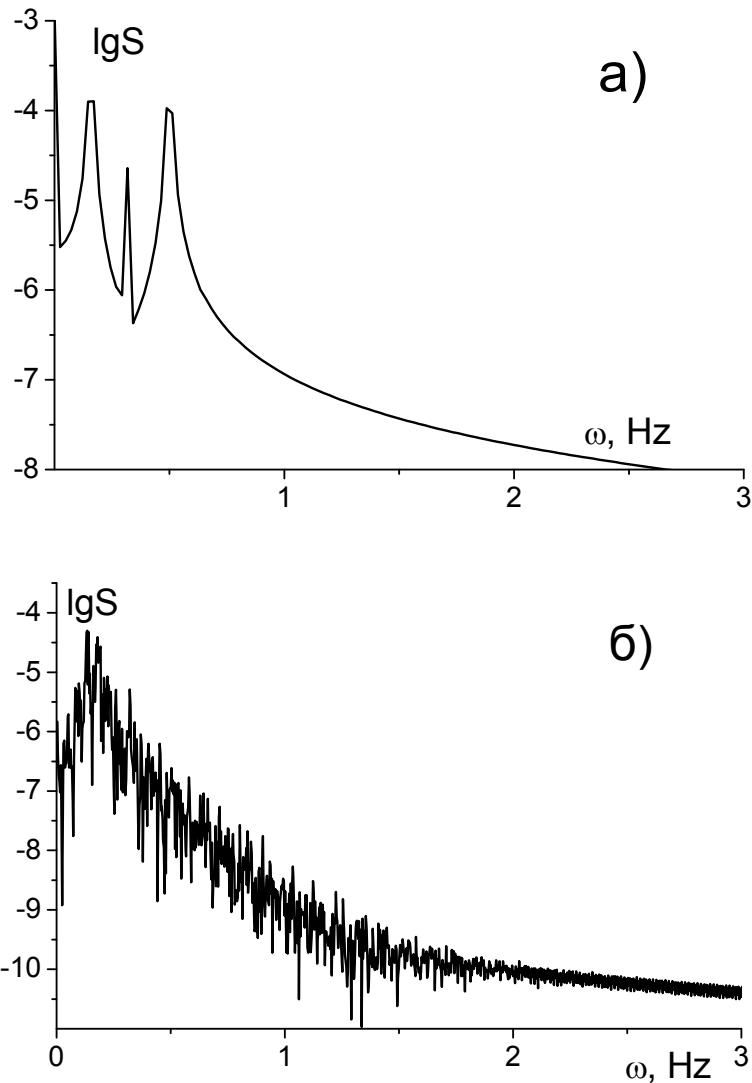


Рис. 5.7. (а) - спектральная плотность в случае квазипериодического движения по инвариантному тору, показанного на рисунке 5.3б; (б) спектральная плотность в случае стохастического движения вблизи странного аттрактора, представленного на рисунке 5.6.

Еще один метод теоретического анализа поведения динамической системы основан на использовании отображений (сечений) Пуанкаре. Этот метод применяется для понижения размерности анализируемого фазового пространства. Пусть в фазовом пространстве проведена поверхность, пересекающая фазовые траектории (Рис. 5.8). Отметим на этой поверхности точки, в которых она пересекается фазовой траекторией в одном направлении.

В случае устойчивого предельного цикла, последовательность этих точек сходится к одной или нескольким стационарным точкам. В случае

квазипериодического движения, последовательность точек заполняет в произвольном порядке некоторую кривую на поверхности (Рис. 5.9).

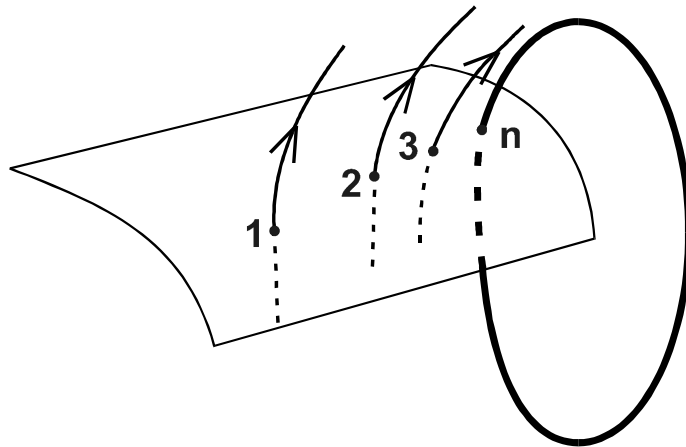


Рис. 5.8. Последовательность точек на сечении Пуанкаре вблизи предельного цикла.

При стохастическом движении последовательность точек пересечения нерегулярным образом заполняет некоторую область на секущей поверхности. Таким образом, анализ множества точек, в которых фазовая траектория пересекает выбранную поверхность, дает возможность выяснить тип исследуемого аттрактора.

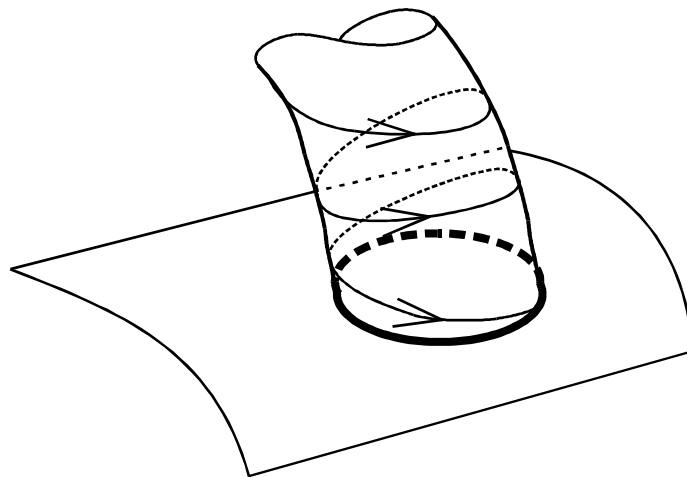


Рис. 5.9. Отображение Пуанкаре при квазипериодическом движении динамической системы.

По существу, метод отображения Пуанкаре заключается в замене анализа динамической системы, которая описывается

дифференциальными уравнениями, на анализ поведения некоторого дискретного преобразования. Действительно, координаты каждой последующей точки пересечения могут быть найдены из координаты предыдущей точки, то есть:

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{f}(\mathbf{x}_n, \mathbf{P}) \quad (5.14)$$

где \mathbf{x}_n и \mathbf{x}_{n+1} - координаты точки пересечения на поверхности, \mathbf{P} - параметры динамической системы, а функция, задающая закон преобразования (5.14), определяется уравнениями динамической системы.

Это позволяет теоретически изучать возможные типы динамического поведения, используя простые модельные дискретные преобразования. В частности, уже одномерное преобразование

$$x_{n+1} = \lambda x_n(1 - x_n) \quad (5.15)$$

при изменении параметра λ демонстрирует такие свойства динамических систем, как возникновение предельного цикла, бифуркации удвоения периода и рождение странного аттрактора.

5.5. Фракталы в химии. Размерность странного аттрактора

Для объяснения свойств и для количественного описания странных аттракторов используются представления об геометрических объектах с дробной размерностью - фракталах. В связи с этим кратко рассмотрим использование этого понятия в химии.

Фрактальные объекты в математике вводятся в ходе обобщения понятия размерности геометрического объекта. Проиллюстрируем такое обобщение следующим примером. Пусть имеется некоторая ограниченная кривая линия. Для определения ее длины воспользуемся в качестве измерительного инструмента малым отрезком длиной ε . Если число таких отрезков, укладываемых вдоль кривой равно N , то приближенная длина кривой определяется суммарной длиной отрезков:

$$L \approx N(\varepsilon)\varepsilon \quad (5.16)$$

Аналогичным образом оценим площадь плоской фигуры, измеряя ее с помощью малых квадратов со стороной ε :

$$S \approx N(\varepsilon)\varepsilon^2 \quad (5.17)$$

Очевидно, что оценка длины кривой L и площади S будет тем точнее, чем меньше ε .

Введем теперь понятие размерности d , используя следующую

формулу:

$$d = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ \frac{\ln[N(\varepsilon)]}{\ln[1/\varepsilon]} \right\} \quad (5.18)$$

Величина d , рассчитанная в соответствии с (5.18), называется размерностью Хаусдорфа. Выразим величину $N(\varepsilon)$ из выражения (5.16) и подставим в (5.18)

$$d = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ \frac{\ln[L/\varepsilon]}{\ln[1/\varepsilon]} \right\} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left\{ \frac{\ln[L]}{\ln[1/\varepsilon]} + \frac{\ln[1/\varepsilon]}{\ln[1/\varepsilon]} \right\} = 1 \quad (5.19)$$

Аналогично, используя (5.17), получим, что размерность Хаусдорфа для плоской фигуры равна 2. Таким образом, оценки размерности обычных геометрических фигур, полученные с использованием формулы (5.18) совпадают с нашими интуитивными представлениями.

Приведем теперь пример множества точек, размерность которого является дробной. Для этого возьмем отрезок единичной длины, разделим его на три части и удалим среднюю часть (Рис. 5.10).

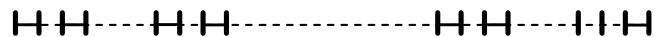


Рис. 5.10. Построение множества Кантора.

Оставшиеся два отрезка длиной $1/3$ также поделим на три части и удалим каждую среднюю часть. Получим четыре отрезка длиной $1/9$. Будем повторять описанную операцию бесконечное число раз. Оставшееся от отрезка множество точек называется множеством Кантора. На рисунке 5.10 показано построение канторова множества после трех операций удаления.

Оценим размерность множества Кантора. Размер отрезка ε , с помощью которого удобно измерять длину множества на каждой стадии составляет: $\varepsilon = \frac{1}{3}, \frac{1}{9}, \frac{1}{27}, \dots, \frac{1}{3^n}$. Число используемых отрезков

$N(\varepsilon) = 2, 4, 8, \dots, 2^n$. Используя формулу (5.18), получим размерность

$$d = \lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ \frac{\ln[2^n]}{\ln[3^n]} \right\} = \frac{\ln 2}{\ln 3} = 0.631... \quad (5.20)$$

Таким образом, размерность множества Кантора является дробной. Она

больше размерности множества, состоящего из ограниченного числа точек, которая равно 0, но меньше размерности отрезка, которая составляет 1.

Другим примером объекта с дробной размерностью является «ковер Серпинского». Построим его аналогичным образом. Рассмотрим треугольник с длиной стороны 1. Найдем середины сторон треугольника и соединим эти точки. Полученный внутренний треугольник удалим. С оставшимися тремя треугольниками сделаем ту же операцию (Рис. 5.11).

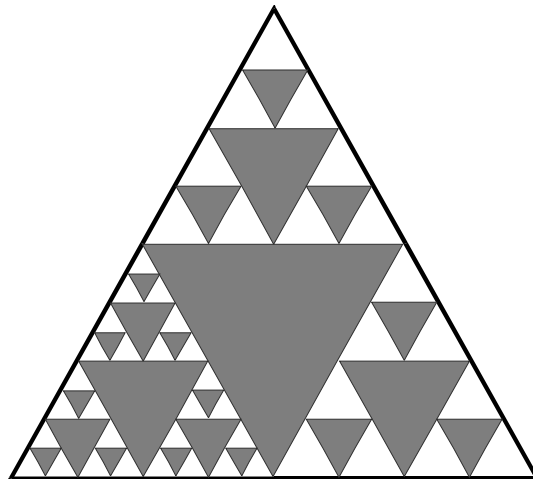


Рис. 5.11. Ковер Серпинского; начата четвертая итерация построения.

После проведения бесконечного числа таких операций получим множество, размерность которого равна $d = \ln 3 / \ln 2 = 1.584\dots$. Таким образом, размерность полученного множества $1 < d < 2$.

Из приведенных примеров видно, что для фракталов, т.е. объектов с дробной размерностью, характерно свойство самоподобия. Часть фрактала полностью повторяет весь объект в целом. Это свойство называют свойством скейлинговой инвариантности (от английского “scale”). В результате фрактальные объекты выглядят одинаковыми при различных масштабах наблюдения. В реальности истинные фрактальные объекты невозможны, поскольку невозможно воспроизводить структуру объекта при уменьшении масштабов до бесконечности. Таким образом, фракталы являются математической абстракцией. Это особенность объединяет фрактальные объекты с другими абстрактными геометрическими объектами - прямой, плоскостью, окружностью и т.д., которые также не наблюдаются в окружающем нас мире.

Вернемся теперь к рассмотрению странных аттракторов.

Очевидно, что если аттрактор в фазовом пространстве динамической системы имеет дробную размерность, то в бесконечно малой окрестности точки фазового пространства, принадлежащей такому аттрактору, найдется точка, не принадлежащая ему. Поскольку свойства фазовых траекторий, проходящих через такие точки различны, то поведение системы будет существенным образом изменяться в результате бесконечно малых флуктуаций, переводящих фазовую траекторию из одной точки в другую. В результате изменение переменных системы воспринимается наблюдателем как случайное, а предсказание фазовой траектории становится невозможным. Этим объясняется хаотичность поведения системы вблизи странного аттрактора.

Использование понятия фракталов в химии не ограничивается объяснением поведения фазовых траекторий. Несмотря на то, что идеальных фракталов в природе быть не может, множество реальных объектов в большей или меньшей степени проявляют фрактальные свойства.

Распространенным примером фрактальных объектов в природе являются кластеры, которые образуются при ассоциации мелких коллоидных частиц. Размерность таких агрегатов часто определяют с помощью анализа их микрофотографий. Один из наиболее простых методов называется box-counting метод или метод подсчета квадратов. В ходе анализа этим методом микрофотография разбивается на 2^{2n} одинаковых квадратов и подсчитывается число квадратов N , которые содержат точки, принадлежащие кластеру. Тангенс угла наклона зависимости логарифма числа N от логарифма размера квадрата при увеличении n дает величину размерности d . При этом, однако, возникают сложности в интерпретации результатов, поскольку размерность реально трехмерного объекта определяется по его плоской проекции.

Еще одним явлением, при анализе которого привлекается понятие фрактальной размерности, является явление адсорбции. Структура адсорбентов демонстрирует весьма широкое разнообразие. Известны сорбенты, состоящие из ассоциатов почти сферических частиц (аэросил). Известно также большое число адсорбентов, имеющих поры различных размеров и формы. При определении эффективной площади поверхности адсорбента можно использовать адсорбцию молекул различных размеров. Оказывается, что во многих (хотя и далеко не во всех) случаях такие измерения приводят к выводу о фрактальности

адсорбционной поверхности. В качестве примера на рисунке 5.12 приведены результаты измерения адсорбции на активированном угле.

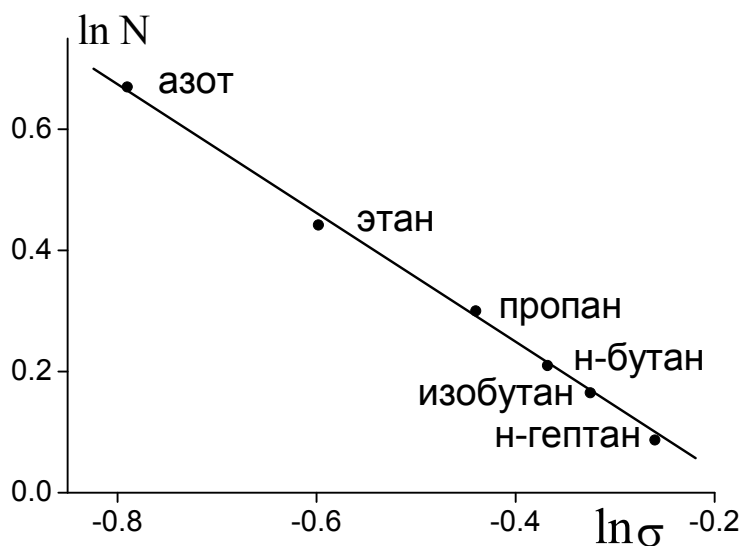


Рис. 5.12. Логарифмическая зависимость предельной адсорбции газов на активированном угле от геометрической площади молекулы.

Видно, что логарифмическая зависимость количества адсорбированного вещества n от геометрической площади адсорбированной молекулы σ является линейной. Однако угол наклона прямой не равен единице, и, таким образом, размерность адсорбционной поверхности не равна 2. Действительно, для фрактальной поверхности справедливо выражение

$$S = nr^d = n\sigma^{d/2} \quad (5.21)$$

где n - число адсорбированных молекул в условиях предельной адсорбции, r и σ - эффективный радиус и площадь молекулы.

Отсюда логарифмированием получаем:

$$\ln n = \ln S - \frac{d}{2} \ln \sigma \quad (5.22)$$

В эксперименте, результаты которого приведены на рисунке 5.12, размерность d оказалась равной 2.18. Фрактальность адсорбционной поверхности объясняется тем, что молекулы адсорбента, используемые в качестве единицы измерения, могут в разной степени использовать структурные особенности адсорбента в зависимости от своих размеров (Рис. 5.13).

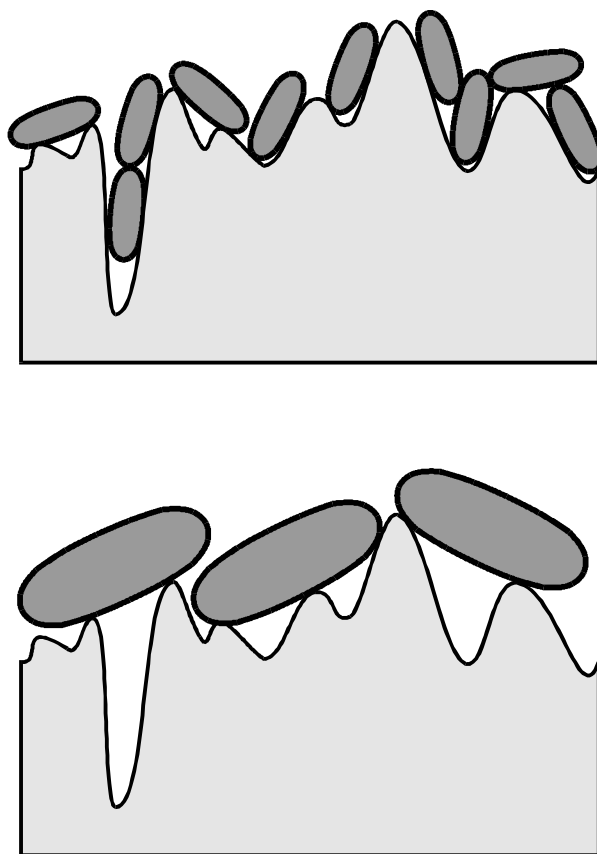


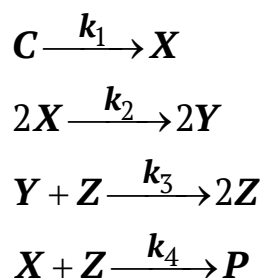
Рис. 5.13. Фрактальность адсорбционной поверхности (иллюстрация).

Кроме приведенных выше примеров, представления о фрактальной размерности используются при изучении микроструктуры сплавов и композиционных материалов, при рассмотрении трещин и следов электрического пробоя в различных материалах, при анализе траектории частиц в ходе их случайного блуждания, при описании конформации гибких полимерных молекул в растворах и т.д.

Задачи

1. Предложите автономную систему дифференциальных уравнений, описывающую предельный цикл в трехмерном пространстве.

2. В одной из ранних работ по моделированию колебательной реакции Бриггса-Раушера (окисление малоновой кислоты или других органических субстратов периодатом калия в присутствии катализатора Mn^{2+}) была использована следующая кинетическая схема превращения интермедиатов:



где С – исходное вещество, концентрация которого постоянна; X, Y, Z – промежуточные вещества; P – продукт реакции.

Используя численный расчет, покажите, что эта схема может демонстрировать колебательное кинетическое поведение. Найдите параметры, соответствующие колебательному режиму реакции.

6. Пространственно распределенные системы

6.1 Нарушение пространственной симметрии

До сих пор мы рассматривали системы, в которых значение переменных (концентраций, температур и т.п.) в различных точках образца было одинаковым. Вследствие этого в анализируемых кинетических уравнениях принималась во внимание зависимость переменных только от времени, и отсутствовали пространственные координаты. Для многих реальных систем такое приближение является излишне упрощенным. В связи с этим рассмотрим вопрос, какие особенности кинетического поведения можно ожидать в случае нелинейной химической реакции в пространственно распределенной системе.

В качестве модельной реакции используем схему брюсселятор, которая описана ранее в разделе 4.3. Поскольку концентрации веществ теперь могут быть различными в различных точках образца, переменные X и Y зависят от пространственных координат. Изменение концентраций веществ в заданной точке происходит не только вследствие реакций, но и в результате диффузии этих веществ. Таким образом, кинетические уравнения принимают вид:

$$\begin{aligned}\frac{\partial X}{\partial t} &= A + X^2 Y - BX - X + D_x \Delta X \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= BX - X^2 Y + D_y \Delta Y\end{aligned}\tag{6.1}$$

где D_x, D_y - коэффициенты диффузии веществ X и Y , Δ - диффузионный оператор Лапласа.

Для упрощения рассмотрим одномерную пространственно распределенную систему. Это рассмотрение будет соответствовать проведению реакции в тонкой длинной пробирке или капилляре длиной l . Координата r будет описывать расстояние от дна пробирки. Для анализа уравнений (6.1) необходимо задать граничные условия. Граничные условия типа Дирихле могут быть определены как постоянные значения концентраций на границах пробирки. Пусть на этих границах поддерживаются концентрации, соответствующие стационарному состоянию (4.5):

$$\begin{aligned}X(0) &= X(l) = A \\ Y(0) &= Y(l) = B / A\end{aligned}\tag{6.2}$$

Более реалистичными, однако, будут граничные условия типа Неймана (отсутствие потоков на границах):

$$\left. \frac{\partial X}{\partial r} \right|_{r=0} = \left. \frac{\partial X}{\partial r} \right|_{r=l} = \left. \frac{\partial Y}{\partial r} \right|_{r=0} = \left. \frac{\partial Y}{\partial r} \right|_{r=l} = 0 \quad (6.3)$$

В этих условиях собственными функциями оператора диффузии $\frac{\partial^2 X}{\partial r^2}$ будут:

$$\sin \frac{m\pi r}{l} \quad - \text{ для граничных условий (6.2);}$$

$$\cos \frac{m\pi r}{l} \quad - \text{ для граничных условий (6.3);}$$

Определим устойчивость стационарного решения $X_s = A$; $Y_s = B/A$, которое предполагает, что концентрация X и Y одинакова во всех точках образца. Для этого линеаризуем систему уравнений (6.1) вблизи стационарного решения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial t} &= (B-1)x + A^2 y + D_x \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} \\ \frac{\partial y}{\partial t} &= -Bx - A^2 y + D_y \frac{\partial^2 y}{\partial r^2} \end{aligned} \quad (6.4)$$

где: $x = X - X_s$; $y = Y - Y_s$.

Решениями системы уравнений (6.4), удовлетворяющими граничным условиям (6.3), являются функции (6.5), которые называются нормальными модами решения.

$$\exp(\lambda_m t) \cos \frac{m\pi r}{l} \quad (6.5)$$

Общее решение следует искать в виде:

$$\begin{aligned} x &= \sum_m C_m \exp(\lambda_m t) \cos \frac{m\pi r}{l} \\ y &= \sum_m C'_m \exp(\lambda_m t) \cos \frac{m\pi r}{l} \end{aligned} \quad (6.6)$$

Решение (6.6) описывает изменение концентрации X и Y , если они выведены из стационарного состояния на небольшие величины $x_0(\mathbf{r})$ и $y_0(\mathbf{r})$. Стационарное состояние будет устойчивым, если действительные части показателей λ_m отрицательны для любого значения m (любой моды). В связи с этим проанализируем устойчивость каждой нормальной моды. Для этого подставим (6.5) в (6.4) и получим матрицу линейных коэффициентов для одной моды:

$$\begin{pmatrix} B - 1 - D_x \frac{m^2 \pi^2}{l^2} & A^2 \\ -B & -A^2 - D_y \frac{m^2 \pi^2}{l^2} \end{pmatrix} \quad (6.7)$$

Характеристическое уравнение для матрицы (6.7) имеет вид:

$$\lambda_m^2 + (\alpha_m + \beta_m)\lambda_m + A^2 B + \alpha_m \beta_m = 0 \quad (6.8)$$

где: $\alpha_m = B - 1 - \frac{m^2 \pi^2}{l^2} D_x$; $\beta_m = -A^2 - \frac{m^2 \pi^2}{l^2} D_y$

Решением уравнения (6.8) является:

$$\lambda_m^{\pm} = \frac{\alpha_m + \beta_m \pm \sqrt{(\alpha_m + \beta_m)^2 - 4(A^2 B + \alpha_m \beta_m)}}{2} \quad (6.9)$$

Решение (6.9) содержит положительные корни, если выполняется одно из двух условий:

$$\alpha_m + \beta_m > 0 \quad (6.10)$$

$$A^2 B + \alpha_m \beta_m < 0 \quad (6.11)$$

Рассмотрим эти условия по отдельности. Условие (6.10) преобразуется к виду $B > A^2 + 1 + \frac{m^2 \pi^2}{l^2} (D_x + D_y)$. Из него следует, что стационарное решение X_S , Y_S утрачивает свою устойчивость при достижении критической концентрации:

$$B'_c = A^2 + 1 + \frac{m^2 \pi^2}{l^2} (D_x + D_y) \quad (6.12)$$

Условие (6.12) представляет собой параболическую зависимость от величины m . В связи с этим, очевидно, что при повышении концентрации вещества B критическая величина достигается для нормальной моды $m = 0$. Эта мода соответствует равномерному пространственному распределению всех веществ в образце, а потеря устойчивости соответствует возникновению колебательного решения (предельного цикла), которое описано в разделе 4.3.

Условие (6.11) преобразуется к виду:

$$B > 1 + \frac{D_x}{D_y} A^2 + \frac{D_x m^2 \pi^2}{l^2} + \frac{A^2 l^2}{D_y m^2 \pi^2} \quad (6.13)$$

Граница устойчивости решений в соответствии с условием (6.13) представлена на рисунке 6.1. Из рисунка видно, что при увеличении концентрации B устойчивость теряет мода с $m \neq 0$. Это должна быть мода, целое число m которой лежит ближе всего к минимуму кривой на рисунке 6.1, и для которой достигается критическое значение B_c'' . Из

зависимости $B = 1 + \frac{D_x}{D_y} A^2 + \frac{D_x m^2 \pi^2}{l^2} + \frac{A^2 l^2}{D_y m^2 \pi^2}$ можно найти

координаты этого минимума:

$$\mu^2 = \frac{Al^2}{(D_x D_y)^{1/2} \pi^2} \quad (6.14)$$

$$B_\mu = \left[1 + \left(\frac{D_x}{D_y} \right)^{1/2} A \right]^2 \quad (6.15)$$

На рисунке 6.1 показана потеря устойчивости нормальной моды $m = 2$. Это означает, что соответствующая функция (6.5) в решении (6.6) возрастает с течением времени и определяет зависимость концентрации X и Y от пространственной координаты r . Таким образом, в ходе реакции происходит спонтанное нарушение равномерного распределения реагентов в системе и образование пространственной диссипативной структуры. На рисунке 6.2 показан пример диссипативной структуры такого типа, наблюдавшийся при изучении реакции Белоусова-Жаботинского.

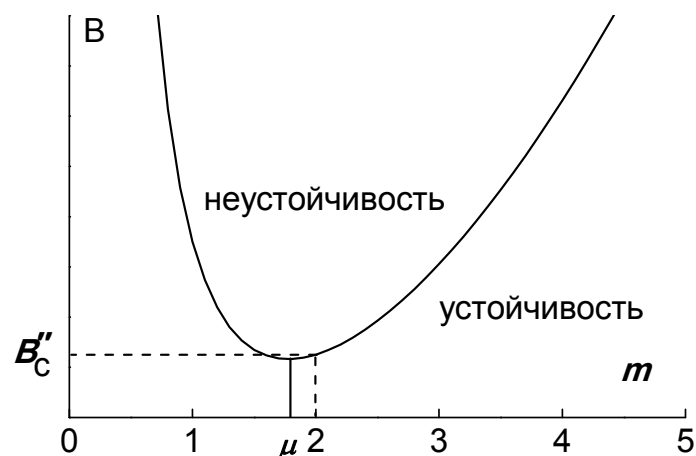


Рис. 6.1 Диаграмма устойчивости в соответствии с условием (6.13). Потеря устойчивости наблюдается при значении B_c'' , вблизи минимума кривой μ .

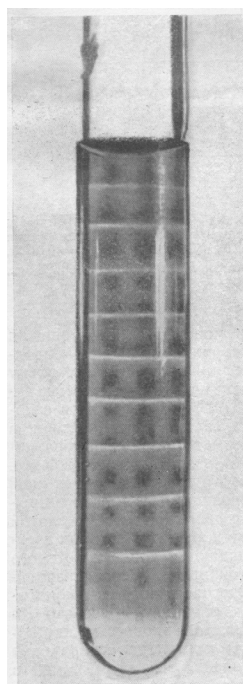


Рис. 6.2 . Стационарная диссипативная структура в реакции Белоусова-Жаботинского.

В зависимости от того, какая из критических величин B_c' или B_c'' окажется меньшей при увеличении концентрации B реализуется либо колебательный режим протекания реакции, либо нарушение пространственной однородности системы. Из выражения (6.15) видно, что критическая величина B_c'' уменьшается при $D_x < D_y$. Более точный анализ действительно показывает, что неравенство друг другу коэффициентов диффузии реагентов способствует возникновению пространственно неоднородных решений.

6.2. Структуры Тьюринга. Фазовые волны

В предыдущем разделе мы рассмотрели возникновение пространственной диссипативной структуры в одномерной системе. В случае двумерных или трехмерных объектов также возможно образование таких структур. В связи с тем, что впервые это явление было теоретически рассмотрено Тьюрингом в 1952 году, такие образования получили название структуры Тьюринга. Обобщая результаты, полученные нами ранее в формулах (6.2)-(6.6), можно сказать, что поведение нелинейных пространственно-распределенных систем определяется величинами $\lambda_{\mathbf{k}}t + i\mathbf{k}r$. Если действительная часть всех собственных значений линеаризованной системы $\lambda_{\mathbf{k}}$ отрицательна, система достигает стационарного состояния, которое характеризуется равномерным распределением реагентов. Если действительная часть $\lambda_{\mathbf{k}}$ становится положительным при $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, а его мнимая часть не равна нулю, в системе наблюдается более или менее сложное колебательное поведение. Если действительная часть $\lambda_{\mathbf{k}}$ положительна в некотором диапазоне величин \mathbf{k} , отрицательна при $\mathbf{k} = \mathbf{0}$, и при этом мнимая часть $\lambda_{\mathbf{k}}$ равна нулю, наблюдаются стационарные структуры Тьюринга. Экспериментальные примеры таких структур в двумерных системах приведены на рисунке 6.3.

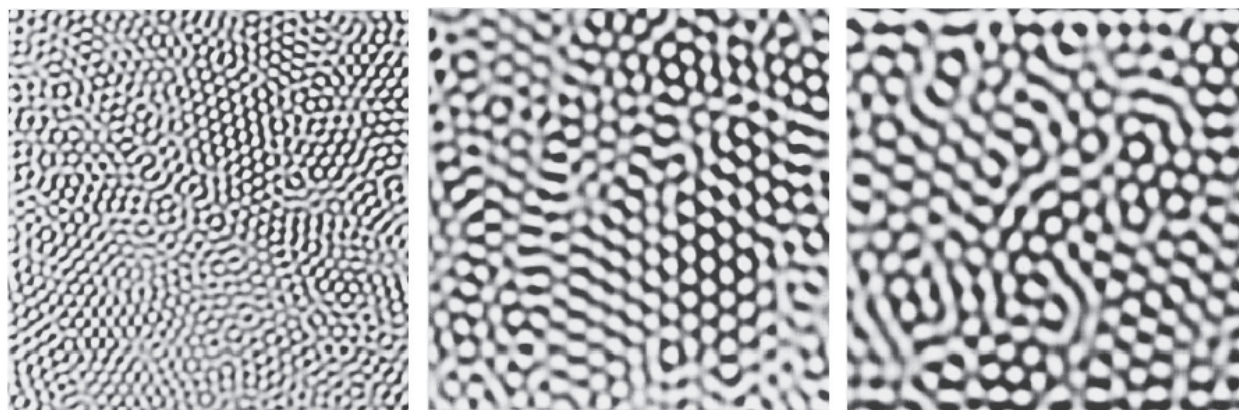


Рис. 6.3 Структуры Тьюринга, наблюдаемые в системе реакции хлорит-йодид-малоновая кислота (СІМА) в различных гелях.

Если же при положительности действительной части $\lambda_{\mathbf{k}}$ при некотором ненулевом \mathbf{k} , его мнимая часть не равна нулю, в системе наблюдается волновая неустойчивость.

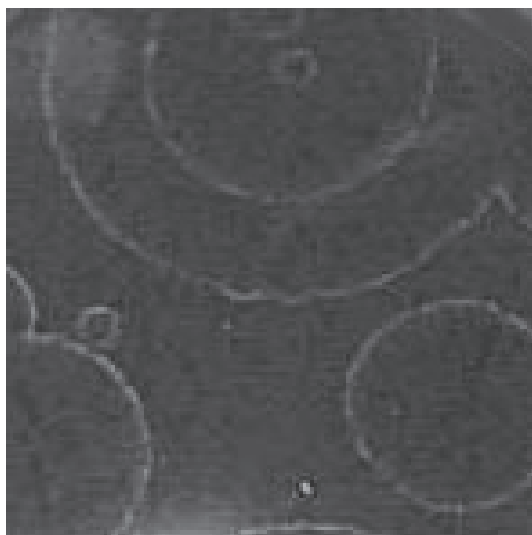


Рис. 6.4 Концентрические волны, наблюдаемые в реакции Белоусова-Жаботинского.

В эксперименте она наблюдается как распространение волн различной формы по двумерному образцу. На рисунке 6.4 видны концентрические волны, распространяющиеся из определенного центра. Такие волны получили название пейсмекеров или мишеней (target patterns). Если такую волну нарушить, могут образоваться спиральные волны, показанные на рисунке 6.5.



Рис. 6.5 Спиральные волны, наблюдаемые в реакции Белоусова-Жаботинского.

Как уже было указано выше, возникновению пространственных и пространственно-волновых структур способствует различие в величинах коэффициентов диффузии реагентов. В случае реакции Белоусова-Жаботинского существенное различие в коэффициентах диффузии может быть обеспечено проведением реакции в обращенной микроэмульсии в качестве реакционной среды. Обращенная микроэмульсия представляет собой углеводородную среду, содержащую

микрокапельки воды размером несколько нанометров, стабилизированные поверхностно-активным веществом. В случае проведения реакции Белоусова-Жаботинского в такой среде, большая часть реагентов находится внутри микрокапель воды и их коэффициент диффузии определяется подвижностью этих капель. Однако часть активных промежуточных веществ в этой реакции (Br_2 , радикал BrO_2) хорошо растворима в неполярном углеводороде, и их коэффициент диффузии оказывается больше в 10–100 раз. В этих условиях наблюдаются значительно более многообразные пространственно-волновые структуры, некоторые из которых показаны на рисунке 6.6.

6.3. Примеры диссипативных структур в химии. Образование пространственных структур и волн реакции на поверхности катализаторов

Примеры нарушения пространственной симметрии в химии не ограничиваются описанными выше системами, в которых протекают гомогенные химические реакции Белоусова–Жаботинского, СИМА и подобные им. Другой важный и обширный класс химических объектов, для которых характерно образование пространственных диссипативных структур, – это реакции, протекающие на поверхности катализатора. Наиболее охарактеризованной из этих реакций является окисление СО кислородом на поверхности платины.

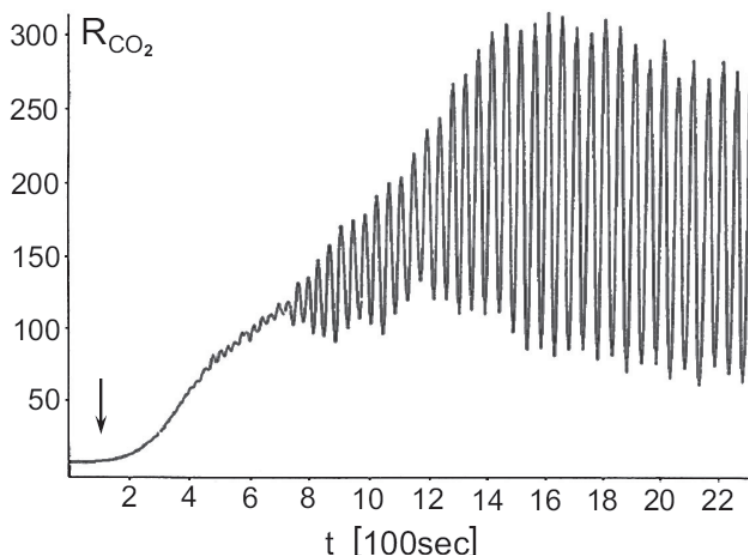


Рис. 6.6. Кинетика окисления окиси углерода кислородом на поверхности платины. $T=470\text{K}$, давление СО $3 \cdot 10^{-5}$ мбар. В момент времени обозначенный стрелкой, устанавливалось давление кислорода $2.7 \cdot 10^{-4}$ мбар.

При протекании этой реакции в условиях низких давлений реагентов (и малых чисел заполнения каталитической поверхности) может наблюдаться колебательная кинетика реакции окисления (Рис. 6.6). Механизм обратной связи, вызывающий эти колебания, связан со свойствами поверхности катализатора. Поверхностные слои платины могут иметь различные типы кристаллического упорядочения. Например, на рисунке 6.7 показаны два типа структурной организации поверхностного слоя грани (110) платины. Одна из этих структур, которую принято обозначать как 1×1 (Рис. 6.7, слева), имеет более высокое сродство к адсорбированным на ней молекулам CO. Другая структура поверхности грани, 1×2 (Рис. 6.7, справа), также способна адсорбировать молекулы CO, однако свободная энергия поверхности с адсорбированными молекулами в этом случае несколько выше, чем в случае структуры 1×1 . Вследствие этого, при адсорбции некоторого критического количества CO (числа заполнения $\theta_{CO} > 0.2$), поверхность типа 1×2 самопроизвольно превращается в поверхность типа 1×1 . Таким образом, происходит реконструкция (перестройка) поверхности под действием адсорбированных молекул.

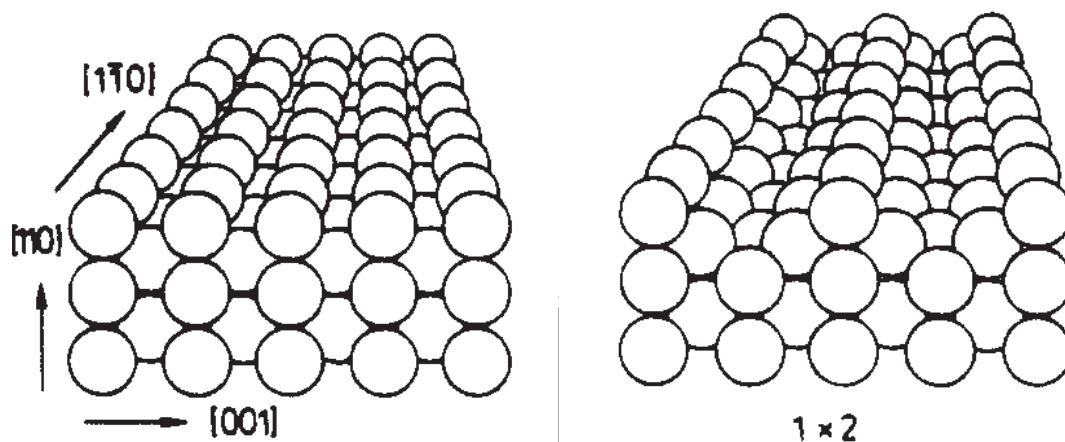


Рис. 6.7. Два типа поверхностной структуры грани (110) платины: 1×1 -поверхность (слева) и 1×2 -поверхность (справа).

Кроме различного сродства к молекулам CO, разные типы поверхности платины имеют разную способность к диссоциативной адсорбции кислорода: на поверхности 1×1 она происходит быстрее, чем на поверхности 1×2 . Два этих свойства поверхности платины: способность к реконструкции поверхности под действием адсорбата и различная реакционная способность разных типов поверхностных структур, – обуславливают механизм положительной обратной связи,

приводящий к нетривиальному кинетическому поведению в реакции окисления СО.

При большом количестве адсорбированных молекул СО поверхность платины реконструируется с образованием поверхности типа 1×1 . Вследствие этого, ускоряется процесс адсорбции кислорода с образованием адсорбированных атомов О и реакция окисления адсорбированных молекул СО протекает быстрее. В ходе этой реакции на смену адсорбированным молекулам реагента СО приходят молекулы продукта, CO_2 . Поверхность, обедненная СО, реконструируется в менее активный тип 1×2 . При этом диссоциативная адсорбция кислорода и реакция окисления замедляются до тех пор, пока не произойдет десорбция продукта (CO_2), адсорбция новых молекул СО, и реконструкция поверхности обратно в активную форму 1×1 . Таким образом, устанавливается колебательный режим окисления окиси углерода.

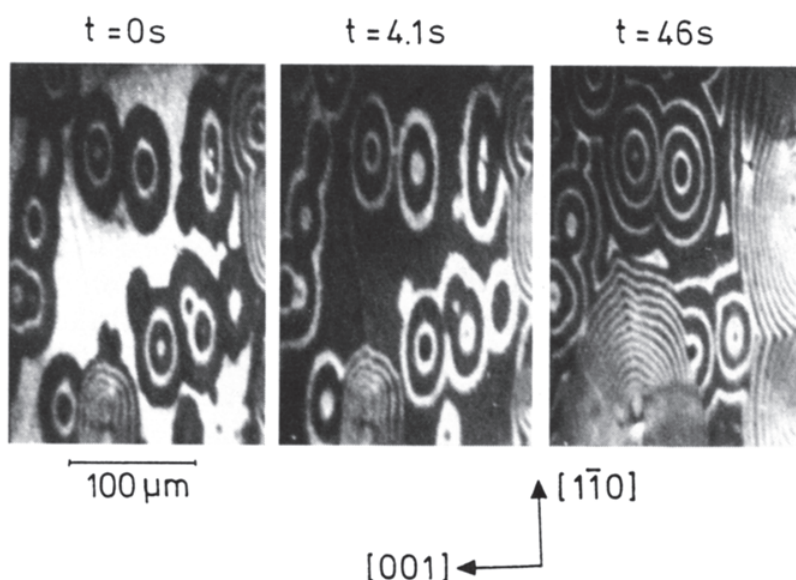


Рис. 6.8. Изображение концентрических волн в реакции окисления СО кислородом на грани (110) платины, полученное методом фотоэмиссионной электронной микроскопии. Темные области соответствуют участкам поверхности, покрытым кислородом, светлые области – участкам, покрытым СО.

Протекание реакции в колебательном режиме сопровождается поверхностной диффузией реагирующих частиц, что приводит к образованию волн реакции. Примеры таких волн, распространяющихся при протекании реакции окисления СО на платине, изображены на рис. 6.8. В данной реакции могут наблюдаться и другие, более сложные типы пространственных структур, такие как спиральные волны,

хаотические волны, стационарные структуры Тьюринга. Примеры некоторых из этих диссипативных структур представлены на рис. 6.9.

Следует отметить, что теоретическое описание диссипативных структур в реакциях на поверхности осложняется рядом особенностей как химических, так и диффузионных членов кинетических уравнений. К этим особенностям относятся: необходимость описания фазовых переходов поверхностных слоев катализатора, анизотропная диффузия (различная подвижность адсорбированных молекул в направлении разных кристаллографических осей катализатора), зависимость коэффициента диффузии от чисел заполнения поверхности и др. Также во многих реальных экспериментах нельзя пренебречь эффектами локального разогрева и охлаждения за счет адсорбции и химической реакции. В этих случаях поверхностное распределение температуры и его изменение в ходе реакции необходимо рассматривать в явном виде.

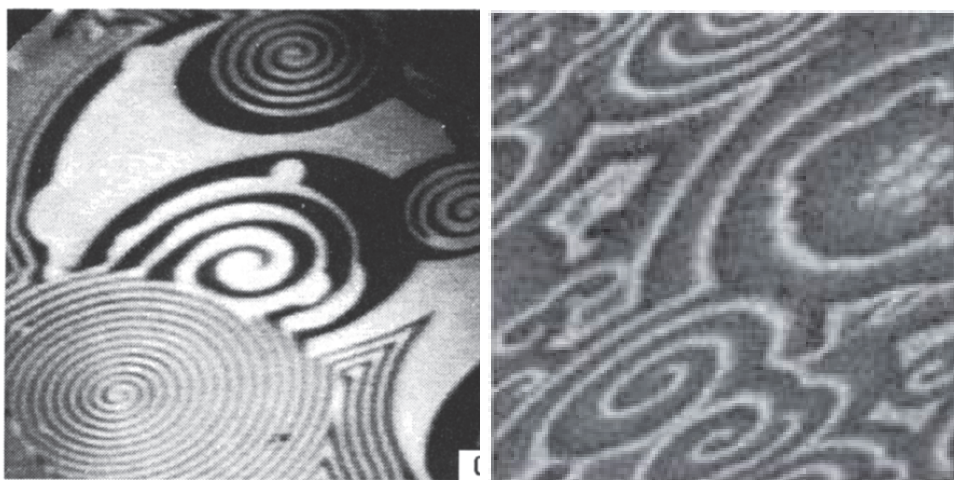


Рис. 6.9. Изображение спиральных (слева) и хаотических (справа) волн в реакции окисления СО кислородом на грани (110) платины, полученное методом фотоэмиссионной электронной микроскопии.

Колебательные режимы протекания реакций на поверхности катализаторов и возникновение в них пространственных диссипативных структур, по-видимому, являются довольно общим явлением, обнаруженным в широком ряде химических процессов, таких как взаимодействие окиси углерода, аммиака, водорода с кислородом, восстановление NO водородом и окисью углерода, и других, на металлических и оксидных катализаторах. В настоящее время изучение, выяснение механизмов и теоретическое описание этих процессов является активно развивающейся областью физической химии.

6.4. Примеры диссипативных структур в химии. Колебания и пространственные структуры в живых системах

Другое важное направление исследований диссипативных структур связано с изучением колебательных процессов и явлений нарушения пространственной симметрии в живой природе. Наиболее изученным примером колебательной биохимической реакции является процесс гликолиза (Рис. 6.10). Механизм колебаний в этой системе связан с тем, что катализатор одной из стадий гликолиза (фосфофруктокиназа, PFK) активируется продуктом этой стадии (аденозиндифосфатом, АДФ), что приводит к возникновению положительной обратной связи и возможности протекания процесса в колебательном режиме.

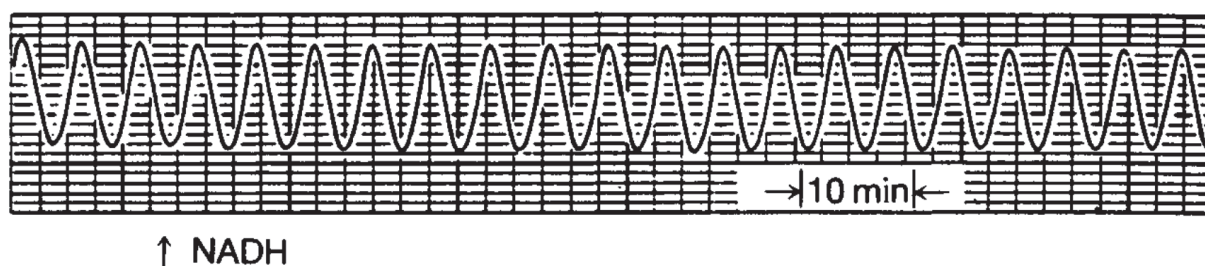


Рис. 6.10. Периодическое изменение флуоресценции НАДН, наблюдаемое в экстракте дрожжей *Saccharomyces carlsbergensis* при протекании в них гликолиза с использованием трегалозы в качестве гликолитического субстрата.

Классическим примером волнового протекания химического процесса в биологической системе является распространение электрического импульса вдоль мембраны нервной клетки, нейрона. Химический механизм этого процесса связан с открытием и закрытием ионных каналов клеточной мембраны, пропускание которых управляется мембранным потенциалом. В свою очередь, мембранный потенциал зависит от концентраций ионов внутри клетки и в межклеточном пространстве, что приводит к возникновению положительных и отрицательных обратных связей в этой системе.

Другой хорошо изученный пример пространственных структур в биологических системах связан с амебами *Dictyostelium discoideum*. В условиях недостатка пищи эти организмы начинают выделять в окружающую среду сигнальные молекулы циклического аденозинмонофосфата (сАМР), причем выделение этого вещества происходит колебательным образом. В ответ на повышенную концентрацию сигнальных молекул в окружающей среде, другие амебы

сами начинают выделять cAMP, что позволяет распространить сигнал на большие расстояния. Параллельно с выделением сигнальных молекул, организмы начинают совершать хемотаксис (перемещение) в направлении источника сигнала. Это приводит к тому, что амебы агрегируют с образованием слизевика – многоклеточного организма, в составе которого клетки могут мигрировать туда, где пищи больше. Описанный выше процесс агрегации индивидуальных клеток сопровождается распространением в среде волн сигнальных молекул, как это показано на рисунке 6.11.

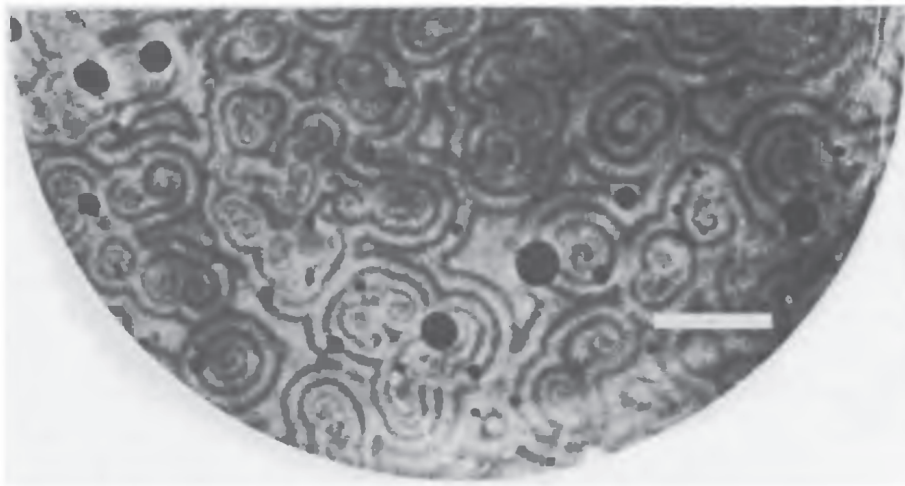


Рис. 6.11. Концентрические и спиральные волны концентрации сигнальных молекул циклического аденозинмонофосфата (сAMP), наблюдаемые при агрегации простейших *Dictyostelium discoideum*.

Очевидно, что периодические процессы являются основополагающими для многих явлений в живой природе. С их помощью осуществляется регуляция циклов деления клетки, межклеточной передачи информации, процессов сердцебиения, дыхания, циклов сон – бодрствование и т. п. Возникновение диссипативных структур в нелинейных биологических средах лежит в основе процессов морфогенеза (образования органов и тканей), передачи возбуждения в нервных и мышечных тканях, возникновения пигментационных пятен у животных и растений (Рис. 6.12).

Регуляция всех описанных процессов осуществляется большим количеством разнообразных сигнальных молекул, ферментов, транзиттеров и т. п. В связи с этим, механизмы этих процессов оказываются очень сложными и с трудом поддаются количественному моделированию. До настоящего времени кинетическое описание этих

процессов произведено лишь для небольшого круга наиболее простых биохимических систем. Изучение и моделирование этих явлений является захватывающей задачей современной биохимической физики.

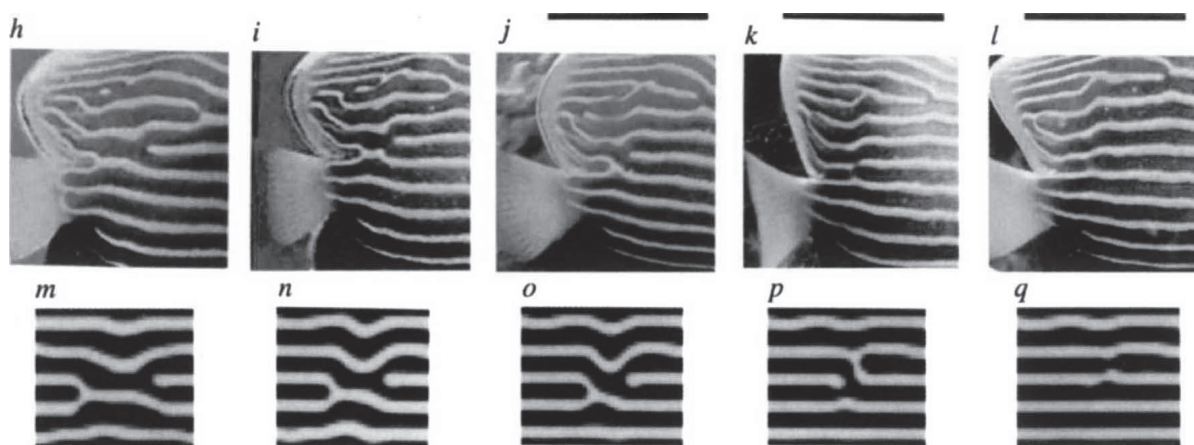
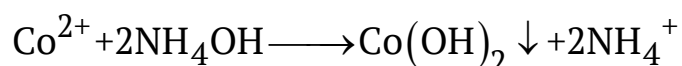


Рис. 6.12. Фотографии одного и того же индивида рыбы *Pomacanthus imperator*, сделанные с промежутками в 20–30 дней (вверху) и результаты моделирования пигментационных пятен системой кинетических уравнений, учитывающих образование, гибель и пространственную диффузию сигнальных молекул активатора и ингибитора роста клеток (внизу).

6.4. Примеры диссипативных структур в химии. Структуры Лизеганга

Еще один тип диссипативных структур, возникающих в химических системах, наблюдается при выпадении осадка из раствора в условиях встречной диффузии компонентов. Такие структуры называются структурами (или кольцами) Лизеганга, по имени их первооткрывателя. Пример экспериментального наблюдения таких колец проиллюстрирован на рисунке 6.13. В этом эксперименте чашка Петри заполнена тонким слоем желатинового геля, содержащего раствор соли кобальта, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. В центре чашки располагается цилиндр, заполненный раствором аммиака, который находится в контакте с гелевым слоем. Раствор аммиака диффундирует по направлению к периферии чашки Петри, и реагирует с солью кобальта с образованием малорастворимого гидроксида кобальта:



На рисунке 6.13 видно, что осадок образуется не непрерывно, а в виде концентрических колец. Это явление связано с особенностями кинетики

кристаллизации. Для образования осадка необходимо, чтобы концентрация ионов, входящих в состав раствора, превысила



Рис. 6.13. Кольца Лизеганга в системе $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_4\text{OH}$.

произведение растворимости, $[\text{Co}^{2+}][\text{OH}^-]^2 > \text{ПР}(\text{Co}(\text{OH})_2)$. Однако для того чтобы начался рост кристаллов, этого недостаточно: нужны зародыши кристаллической фазы, которые с заметной скоростью образуются только при достаточном пересыщении раствора. Образовавшиеся зародыши начинают расти, при этом область пространства вблизи растущих кристаллов обедняется обоими компонентами смеси, в том числе, ионами кобальта, которые диффундируют из прилежащих областей в сторону образующегося осадка, вследствие чего их концентрация в этой области уменьшается. По этой причине в непосредственной близости от образовавшихся кристаллов новые зародыши образоваться не могут, и выпадение следующей порции осадка происходит лишь по достижении фронта концентрации аммиака той области, где концентрация ионов кобальта достаточно высока для создания необходимого пересыщения раствора.

Описанный эффект проявляется в геохимических системах, где с образованием структур Лизеганга связывают морфологические особенности некоторых минералов. При образовании пород из расплавов в условиях градиента концентраций компонентов или при инфильтрации солевых растворов через пористые породы, могут образоваться структуры в виде колец, или полос, разные участки которых имеют разный химический состав. Подобные структуры

находятся в агатах, плагиоклазах, песчаниках и других минералах. Некоторые из этих примеров приведены на рисунке 6.14.

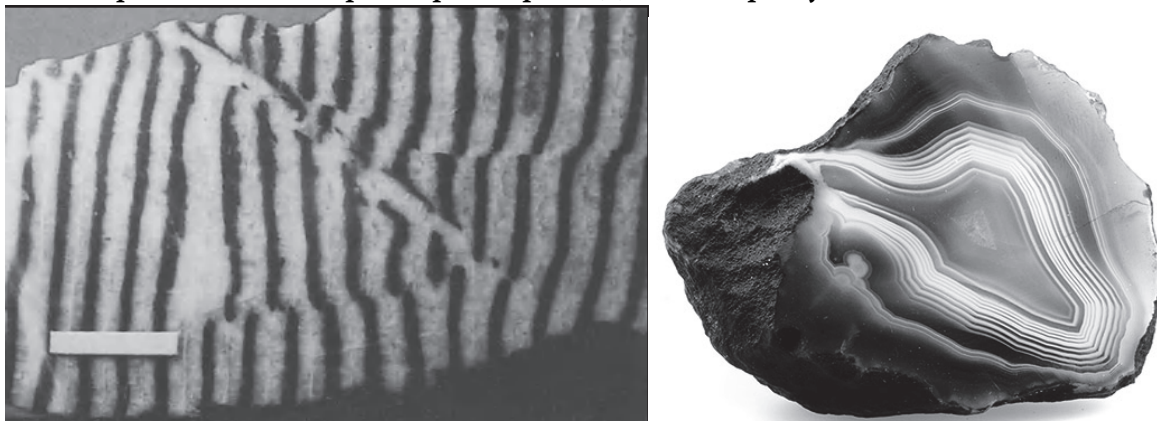


Рис. 6.14. Образец флюорита (справа) и шлифованная поверхность образца агата (слева), демонстрирующие периодическую зональность.

Из приведенных выше примеров видно, что нарушение пространственной симметрии и образование неравновесных пространственных структур – это явления, встречающиеся в самых разных областях химии. Они могут быть обусловлены очень разными механизмами, и образовываться на разных временных и пространственных масштабах. Общим для всех описанных примеров является наличие обратных связей – когда протекание химических реакций оказывает влияние на свойства среды, в которой происходит реакция, что, в свою очередь, изменяет скорость реакции. Наличие этих обратных связей в совокупности с диффузией реагирующих частиц приводит к образованию разнообразных типов пространственных структур и протеканию волновых процессов.

В следующей главе мы рассмотрим примеры систем, в которых нарушается пространственная однородность температуры в реакционном сосуде. Как мы увидим, протекание экзотермической реакции в условиях передачи выделившейся теплоты в область пространства, обогащенную непрореагировавшими веществами, может приводить к возникновению устойчивой волны реакции, – которая в данном случае представляет собой волну горения.

7. Введение в теорию горения и взрыва

7.1. Тепловой взрыв в пространственно распределенной системе

В первой главе настоящего пособия мы рассматривали модель теплового взрыва, предложенную Н. Н. Семеновым. В этой модели для экзотермической реакции, протекающей в замкнутом сосуде, рассматривался баланс между тепловыделением за счет реакции и отводом теплоты в окружающую среду. При этом предполагалось, что температура одинакова во всех точках реактора, и скорость теплоотвода лимитируется теплопроводностью через стенки сосуда. Это предположение выполняется, например, при проведении реакции в растворе при интенсивном перемешивании. Однако в некоторых случаях, при отсутствии перемешивания или при протекании реакций в твердых веществах, однородность температуры во всех точках реактора может нарушаться. Теоретическое рассмотрение этого случая было проведено Д. А. Франк-Каменецким, и теория теплового взрыва в пространственно распределенной системе носит его имя.

Для простоты будем рассматривать задачу в одном пространственном измерении. Пусть в плоском слое реагента толщиной $2l$ протекает экзотермическая реакция. Расположим начало координат в центре слоя, тогда границам реакционного объема будут соответствовать точки с координатами $r = \pm l$ (Рис. 7.1).

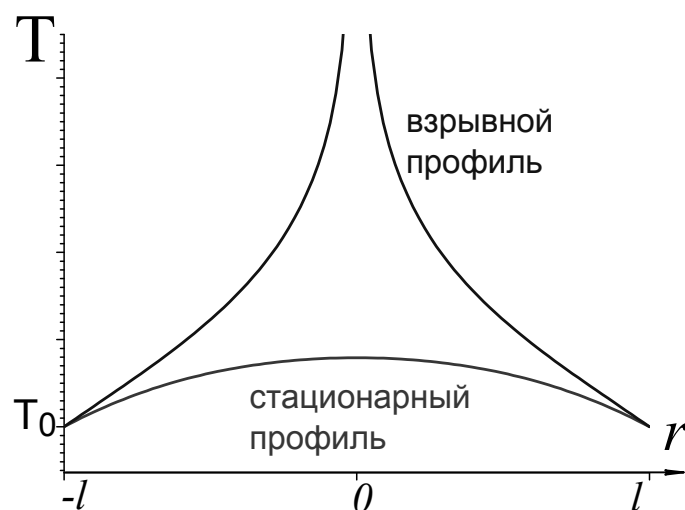


Рис. 7.1. Температурные профили при протекании экзотермической реакции в плоском слое реагента. Изображены случаи стационарного и взрывного протекания реакции.

Условие теплового баланса для каждой точки внутри образца можно записать в виде:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{C\rho} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{Q}{C\rho} [A]_0 k_0 e^{-E_a/RT} \quad (7.1)$$

Здесь температура $T = T(r, t)$ является функцией времени и пространственной координаты, λ – коэффициент теплопроводности реагирующего вещества, C – удельная теплоемкость, ρ – плотность, Q – тепловой эффект реакции, $[A]_0$ – концентрация реагирующего вещества, k_0 и E_a – предэкспонент и энергия активации. Как и в модели Н. Н. Семенова, мы предположили, что за время развития взрывного процесса концентрация реагента меняется мало, в кинетическое уравнение входит начальная концентрация $[A]_0$. Как уже говорилось при обсуждении теории Н. Н. Семенова, это предположение оправдано также тем, что нас интересуют критические условия взрывного протекания реакции. Можно полагать, что если при концентрации реагента $[A]_0$ реакция протекает без взрыва, то при уменьшении концентрации за счет исчерпания реагента, взрыв также наблюдаться не будет.

Граничные условия для этой задачи можно записать в виде

$$T(l, t) = T(-l, t) = T_0 \quad (7.2)$$

где T_0 – температура стенки. Тем не менее, удобнее воспользоваться симметрией задачи и записать граничные условия в виде:

$$T(l, t) = T_0, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (7.3)$$

Из физического смысла можно ожидать, что выделяющаяся в ходе реакции теплота медленнее всего отводится из центра слоя, так как он находится дальше всего от термостатируемых стенок. В том случае, если теплопроводность реагирующего вещества достаточно велика, то вся выделяющаяся теплота будет успевать отводиться к стенкам, и через некоторое время в реакторе установится стационарный профиль температур $T|_{t \rightarrow \infty} = T(r)$ (Рис. 7.1, стационарный профиль). В случае же меньшей теплопроводности, выделяющаяся в толще вещества теплота не будет успевать отводиться к стенкам. Повышение температуры за

счет реакционного тепловыделения будет приводить к дальнейшему ускорению химической реакции, и стационарного профиля температуры наблюдать не удастся. В этом случае будет происходить взрывное возрастание температуры вблизи центра реактора (Рис. 7.1, взрывной профиль).

Таким образом, чтобы выяснить условия, при которых реакция приведет к взрыву, нужно определить, при каких значениях параметров может быть найден стационарный профиль температуры, удовлетворяющий граничным условиям. Чтобы решить эту задачу аналитически, воспользуемся разложением показателя аррениусовской экспоненты в ряд по степеням $T - T_0$:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{C\rho} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{Q}{C\rho} [A]_0 k_0 e^{-E_a/RT_0} \cdot \exp\left[\frac{E_a}{RT_0}(T - T_0)\right] \quad (7.4)$$

Введем обозначения:

$x = r/l$ – безразмерная координата

$\theta = \frac{E_a}{RT_0^2}(T - T_0)$ – приведенная температура Франк-Каменецкого,

$\tau_{\kappa}^{-1} = \frac{\lambda}{C\rho l^2}$ – обратное время термической релаксации

$\tau_{ad}^{-1} = \frac{E_a}{RT_0^2} \frac{Q[A]_0}{C\rho} k_0 e^{-E_a/RT_0}$ – обратное время адиабатического разогрева.

В этих обозначениях уравнение теплового баланса запишется в виде

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \tau_{\kappa}^{-1} \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \tau_{ad}^{-1} \cdot e^{\theta} \quad (7.5)$$

с граничными условиями

$$\theta|_{x=1} = 0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial x}|_{x=0} = 0 \quad (7.6)$$

Как уже было сказано, мы будем искать условия, при которых существует стационарный профиль температур. Условие стационарности:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \tau_{\kappa}^{-1} \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \tau_{ad}^{-1} \cdot e^{\theta} = 0 \quad (7.7)$$

можно записать в виде:

$$\frac{d^2\theta}{dx^2} = -\delta \cdot e^\theta, \quad (7.8)$$

где $\delta = \frac{\tau_k}{\tau_{ad}}$. Для решения уравнения (7.8) воспользуемся методом

понижения степени. Введем обозначение $u = \frac{d\theta}{dx}$, тогда

$\frac{d^2\theta}{dx^2} = \frac{du}{dx} = u \cdot \frac{du}{d\theta}$. Уравнение (7.8) запишется в виде:

$$u \cdot \frac{du}{d\theta} = -\delta \cdot e^\theta,$$

решением которого является выражение

$$\frac{u^2}{2} = -\delta \cdot e^\theta + C. \quad (7.9)$$

Применив к решению граничное условие в центре реактора $u|_{x=0} = \frac{\partial\theta}{\partial x}|_{x=0} = 0$, найдем значение константы $C = \delta \cdot e^{\theta_0}$, где $\theta_0 = \theta|_{x=0}$ – приведенная температура в точке $x=0$. Тогда выражение (7.9) дает уравнение:

$$u = \frac{d\theta}{dx} = \sqrt{2\delta(e^{\theta_0} - e^\theta)}, \quad (7.10)$$

решением которого является выражение (см. задачу 7.1).

$$e^\theta = \frac{e^{\theta_0}}{\operatorname{ch}^2\left[\sqrt{\delta e^{\theta_0}/2} \cdot x\right]}, \quad (7.11)$$

где $\operatorname{ch} z \equiv \frac{e^z + e^{-z}}{2}$ – гиперболический косинус. Применив к решению (7.11) второе граничное условие $\theta|_{x=1} = 0$, и выполняя арифметические преобразования, получим:

$$\sqrt{\delta/2} = \frac{1}{\sqrt{e^{\theta_0}}} \operatorname{arch} \sqrt{e^{\theta_0}}, \quad (7.12)$$

где $\operatorname{arch} z$ – арха-косинус, функция, обратная гиперболическому косинусу. На рисунке 7.2 изображен график правой части уравнения (7.12) от выражения $z = \sqrt{e^{\theta_0}}$.

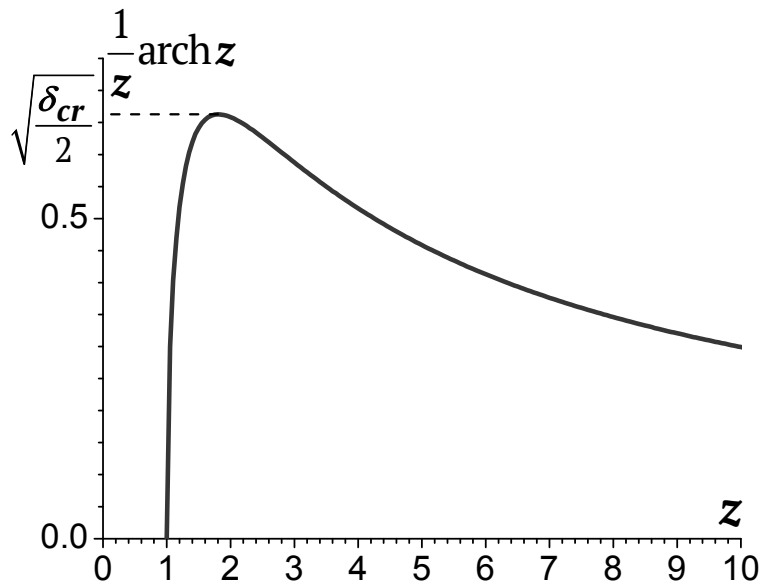


Рис. 7.2. Зависимость выражения $\frac{1}{z} \operatorname{arch} z$ от $z = \sqrt{e^{\theta_0}}$.

Из графика видно, что уравнение (7.12) имеет решение, только если выражение $\sqrt{\frac{\delta}{2}}$ не превосходит максимума функции $\frac{1}{z} \operatorname{arch} z$. Это условие выполняется при $\delta < \delta_{cr} \approx 0.88$. Таким образом, из проведенного рассмотрения следует, что стационарное решение уравнения (7.5), удовлетворяющее граничным условиям (7.6), существует только при достаточно маленьких значениях параметра δ . Условие $\delta < \delta_{cr}$ соответствует протеканию реакции без взрыва, а условие $\delta > \delta_{cr}$ – тепловому взрыву.

Из рисунка 7.2. также следует, что критическое условие $\delta = \delta_{cr}$ достигается при значении параметра $z = \sqrt{e^{\theta_0}} \approx 1.81$, что соответствует приведенной температуре Франк-Каменецкого в центре реактора, равной $\theta_0 \approx 1.19$. Это соответствует перегреву в центре реактора, равному

$$\frac{T - T_0}{T_0} = 1.19 \frac{RT_0}{E_a} \quad (7.13)$$

Можно сказать, что при этих условиях приближение Франк-Каменецкого (разложение показателя аррениусовской экспоненты в ряд до первого члена) является хорошо применимым.

Отметим, что критическое значение δ_{cr} зависит от геометрии задачи. При протекании реакции в плоском слое, $\delta_{cr} \approx 0.88$, для цилиндрического сосуда $\delta_{cr} = 2$ (см. задачу 7.2), для сферического сосуда $\delta_{cr} \approx 3.32$.

При рассмотрении теплового взрыва в теории Франк-Каменецкого, мы предполагали, что скорость теплоотвода лимитируется теплопроводностью реагирующего вещества. При этом считалось, что стенка реакционного сосуда находится при постоянной температуре T_0 . Это предположение, однако, выполняется не всегда, и в некоторых случаях необходимо в явном виде учитывать скачок температуры между внутренней и внешней поверхностью реакционного сосуда. Это можно сделать, решая уравнение (7.5) с комбинированным граничным условием:

$$\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right)_{r=l} = -\alpha (T|_{r=l} - T_0) \quad (7.14)$$

Здесь α – коэффициент теплоотдачи стенки, λ – теплопроводность реагирующего материала, T_0 – температура внешней поверхности реакционного сосуда, равная температуре окружающей среды. В этом случае поведение системы зависит от значения числа

$$Bi = \frac{\alpha \cdot l}{\lambda}, \quad (7.15)$$

называемого критерием Био. Это число характеризует соотношение между характерным временем передачи теплоты внутри реакционного сосуда τ_k и характерным временем теплопередачи через стенку сосуда τ_r (определенного в Главе 1):

$$Bi \sim \frac{\tau_k}{\tau_r} \quad (7.16)$$

Если $Bi \gg 1$, то скорость передачи теплоты лимитируется теплопроводностью реагирующей смеси, и можно пользоваться рассмотренной выше теорией Франк-Каменецкого. Если число Bi мало, то необходимо в явном виде учитывать конечную скорость теплоотвода через стенку. При этом критическое значение параметра δ_{cr} ,

отвечающее взрывному протеканию реакции, уменьшается, то есть воспламенение облегчается.

7.2. Протекание реакции у горячей стенки. Зажигание

Предположим теперь, что в начальный момент времени горючая смесь находится при температуре более низкой, чем стенка. То есть, к уравнению (7.5) с граничными условиями (7.6):

$$\tau_{\kappa} \frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \delta \cdot e^{\theta} \quad (7.5)$$

$$\theta|_{x=1} = 0, \quad \frac{\partial \theta}{\partial x}|_{x=0} = 0 \quad (7.6)$$

добавим начальное условие:

$$\theta|_{t=0} = -\theta_0 \quad (7.17)$$

где $-\theta_0$ – исходная приведенная температура горючей смеси. Посмотрим, как будут выглядеть температурные профили в последовательные моменты времени для разных значений параметра δ .

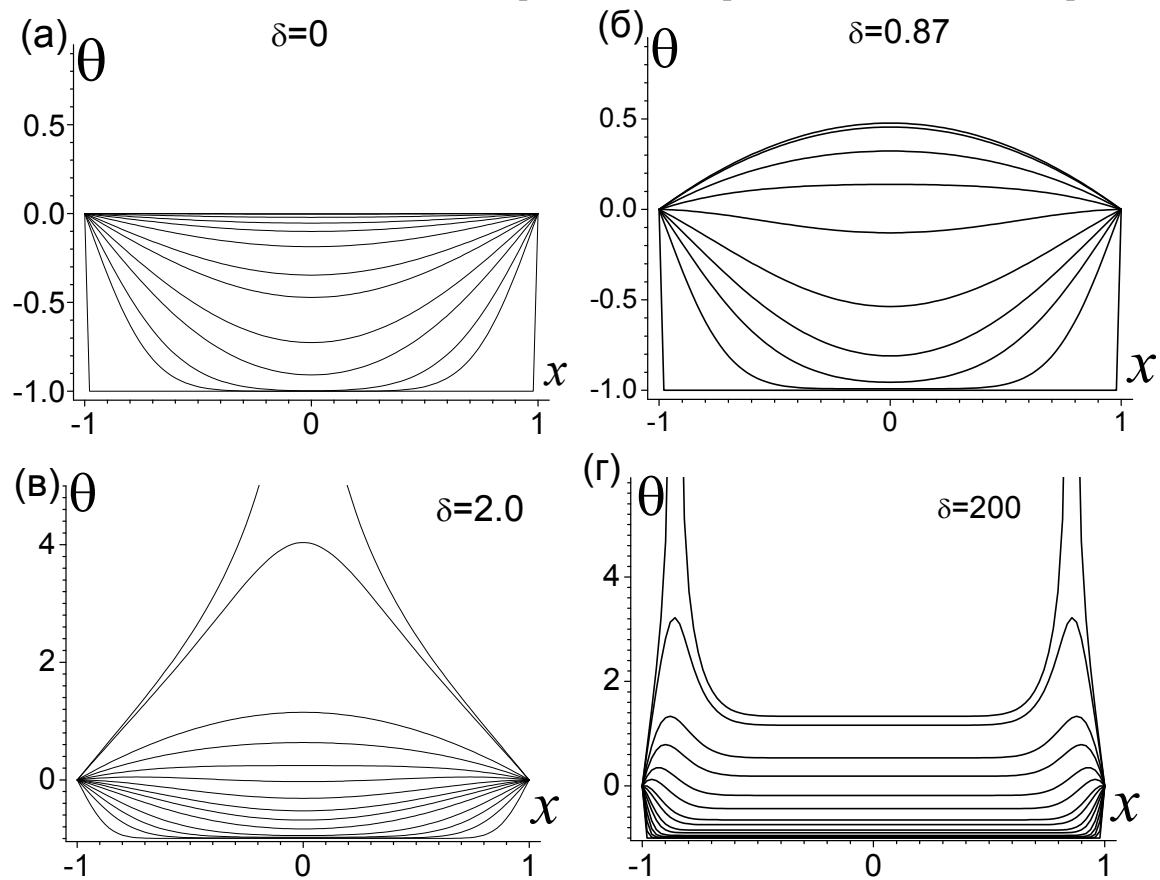


Рис. 7.3. Температурные профили в задаче о зажигании на горячей стенке.

В самом простом случае, когда реакция не идет ($\delta = 0$), будет наблюдаться лишь нагревание горючей смеси до температуры окружающей среды с характерным временем τ_r за счет процесса теплопроводности (Рис. 7.3а). В том случае, если реакция идет с умеренной скоростью и величина δ не превышает δ_{cr} , в реакторе установится стационарный профиль температур, с максимумом в центре (Рис. 7.3б). Если значение параметра δ станет больше, чем δ_{cr} , в реакторе будет наблюдаться тепловой взрыв, сопровождающийся резким неограниченным ростом температуры вблизи центра реактора (Рис. 7.3в). При дальнейшем увеличении параметра δ зависимость скорости тепловыделения от температуры становится все более сильной, при этом максимум температуры смещается ближе к горячей стенке (Рис. 7.3г). Этот процесс соответствует зажиганию реакционной смеси горячей стенкой.

Рассмотрим зависимость координаты x^* , в которой наблюдается максимальная температура и в которой начинается тепловой взрыв, от параметра δ (Рис. 7.4). При $\delta < \delta_{cr}$ взрыва нет. При значениях δ от δ_{cr} до $\sim 10\delta_{cr}$ взрыв начинается в центре реактора. Наконец, при $\delta \gg 10\delta_{cr}$ взрыв происходит вблизи поджигающей стенки. Условие $\delta \approx 10\delta_{cr}$ называется критерием зажигания реакционной смеси. В случае зажигания влияние противоположной стенки на протекание процесса оказывается несущественным, и можно рассматривать кинетику процесса так, как если он происходит в полубесконечном слое реагента.

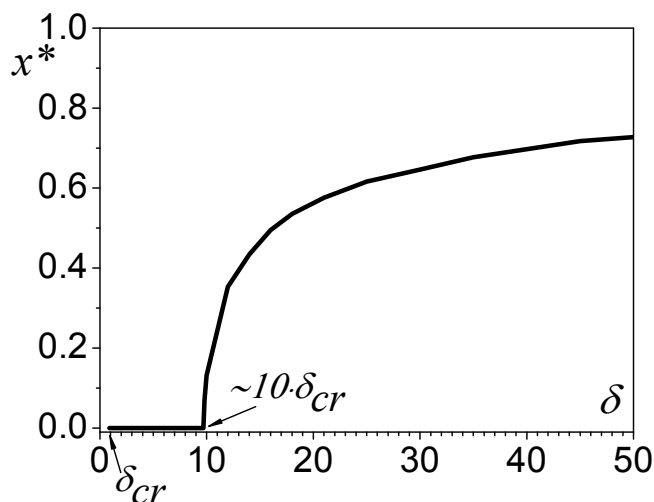


Рис. 7.4. Локализация взрыва вблизи поджигающей стенки. Зависимость координаты, в которой развивается максимальная температура, от параметра δ .

До сих пор мы пренебрегали расходом реагента в ходе реакции, поэтому взрыв представлялся нам уходом температуры в бесконечность. Если сделать поправку на выгорание реагента, то максимальная температура будет ограничена общим количеством теплоты, которое выделится, если реакция пройдет до конца. Максимальная достижимая температура определяется условием полного сгорания реагента, $T_m = T_0 + \frac{Q[A]_0}{C\rho}$. В этом случае реакция, начавшаяся вблизи горячей стенки, будет протекать до истощения горючего, а затем за счет передачи выделившийся теплоты вглубь реактора будет распространяться в виде волны реакции. Такое волнообразное распространение химической реакции представляет собой процесс горения.

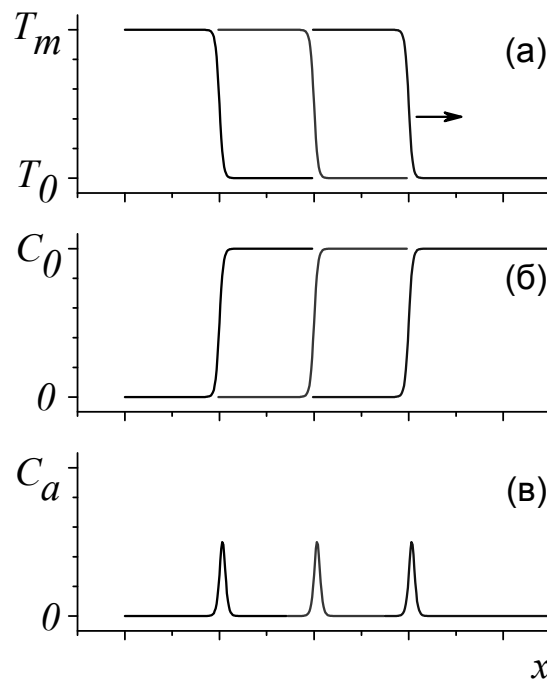
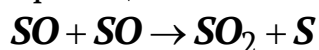


Рис. 7.5. Зависимость температуры (а), концентрации горючего (б) и активных промежуточных частиц (в) в распространяющейся волне горения.

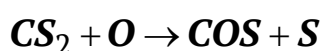
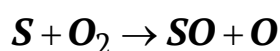
Профили температуры, соответствующие этому процессу, схематически изображены на рисунке 7.5а. Концентрация реагента теперь тоже зависит от времени и координаты. Эта зависимость показана на рисунке 7.5б. Часто процессы горения представляют собой цепные химические реакции, скорость которых определяется наличием в реакционном пространстве активных промежуточных частиц. При горении эти частицы локализованы в области фронта волны (Рис. 7.5в).

В соответствии с изложенным выше, различают тепловой и диффузионный механизмы распространения пламени. В первом случае распространение волны горения происходит за счет поступления теплоты за счет теплопроводности из области пространства, где прошла экзотермическая реакция. В случае диффузионного механизма, основным процессом, ответственным за распространение волны реакции, является диффузия активных частиц из зоны реакции в область реагентов. Часто наблюдается вклад как диффузионного, так и теплового механизма в процесс распространения волны горения.

В некоторых случаях удается наблюдать чисто диффузионные «холодные» пламена, в которых реакционное тепловыделение мало, и основной вклад в распространение волны горения вносит диффузия активных частиц. Для того чтобы такая реакция могла волнообразно распространяться в пространстве, важно, чтобы зависимость скорости реакции от концентрации активных частиц была достаточно сильной. Например, такая ситуация складывается в случае разветвленных цепных реакций с квадратичным автокатализом. Примером такой реакции является горение очень бедной смеси сероуглерода с воздухом (<0.1% CS₂). Тепловыделение в такой разбавленной смеси настолько мало, что не способно поддерживать распространение волны реакции. Однако волна в этом случае распространяется за счет диффузии радикалов SO, способных по реакции



образовывать активные частицы S, вступающие в цепную реакцию окисления сероуглерода:



7.3. Теория распространения волны горения Я. Б. Зельдовича

Несмотря на существование примеров чисто диффузионных пламен, в большинстве наблюдаемых реакций горения реакционное тепловыделение вносит ведущий вклад в распространение пламени. Построим математическое описание волны горения, распространяющейся по тепловому механизму. Запишем уравнение теплового баланса:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + q \quad (7.18)$$

Здесь q – член, который обозначает тепловыделение за счет химической реакции.

Будем искать автомодельное решение – то есть такое, в котором волновой фронт неизменной формы движется с постоянной скоростью, как это происходит в эксперименте. Перейдем в движущуюся систему координат, перемещающуюся вместе с фронтом пламени. Для этого заменим переменные (x, t) на переменные (ξ, t') , такие что:

$$\begin{cases} x = \xi - vt \\ t' = t \end{cases} \quad (7.19)$$

Воспользуемся следующим правилом для замены переменных:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial \xi} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial t} + \frac{\partial T}{\partial t'} \cdot \frac{\partial t'}{\partial t} = \frac{\partial T}{\partial \xi} \cdot v + \frac{\partial T}{\partial t'} \quad (7.20)$$

В движущейся системе координат, связанной с волной горения, тепловой профиль неподвижен, поэтому $\frac{\partial T}{\partial t'} = 0$.

С учетом этих условий, уравнение теплового баланса в движущейся системе координат запишется в виде:

$$C\rho \frac{dT}{d\xi} \cdot v = \lambda \frac{d^2T}{d\xi^2} + q \quad (7.21)$$

Детализуем вид члена, связанного с химическим тепловыделением:

$$v \cdot \frac{dT}{d\xi} = a \cdot \frac{d^2T}{d\xi^2} + \frac{Q_0}{C\rho} \cdot [A]_0 k_0 e^{-E_a/RT} \quad (7.22)$$

Здесь $a = \lambda/C\rho$ – коэффициент температуропроводности.

Введем обозначения:

$(\tau(T))^{-1} \equiv k_0 e^{-E_a/RT}$ – характерное время реакции при заданной температуре;

$T_m - T_0 \equiv \frac{Q_0 [A]_0}{C\rho}$ – максимальный разогрев смеси, соответствующий полному протеканию реакции.

Тогда уравнение теплового баланса запишется в виде:

$$v \cdot \frac{dT}{d\xi} = a \cdot \frac{d^2T}{d\xi^2} + \frac{T_m - T_0}{\tau(T)} \quad (7.23)$$

Для решения этого уравнения воспользуемся методом понижения степени. Введем обозначение для градиента температуры: $J = \frac{dT}{d\xi}$.

Тогда $\frac{d^2T}{d\xi^2} = \frac{dJ}{d\xi} = \frac{dJ}{dT} \cdot \frac{dT}{d\xi} = J \cdot \frac{dJ}{dT}$, и уравнение теплового баланса запишется в виде:

$$v \cdot J = a \cdot J \cdot \frac{dJ}{dT} + \frac{T_m - T_0}{\tau(T)} \quad (7.24)$$

Поскольку скорость химической реакции очень сильно (по закону Аррениуса) зависит от температуры, реакция будет протекать с заметной скоростью лишь в узком пространственном слое вблизи фронта волны горения. Эту зону пламени мы будем называть зоной реакции. Зона, соответствующая непрореагировавшему горючему, - это зона прогрева. Здесь выделением теплоты за счет протекания химической реакции можно пренебречь.

Таким образом, **в зоне прогрева** уравнение теплового баланса запишется в виде:

$$v \cdot J = a \cdot J \cdot \frac{dJ}{dT} \quad (7.25)$$

С учетом граничных условий решением этого уравнения является:

$$a \cdot J_b = v(T_b - T_0) \approx v(T_m - T_0), \quad (7.26)$$

где J_b - градиент температуры на границе зоны прогрева и зоны реакции.

Теперь рассмотрим уравнение теплового баланса **в зоне реакции**. В этой области основной вклад в тепловой баланс имеет тепловыделение за счет реакции и перераспределение теплоты за счет теплопроводности. «Медленным» членом $v \cdot J$, соответствующим конвективному переносу теплоты за счет распространения волны, можно пренебречь. Тогда

$$a \cdot J \cdot \frac{dJ}{dT} + \frac{T_m - T_0}{\tau(T)} = 0 \quad (7.27)$$

Решение этого уравнения:

$$a \cdot \frac{J_b^2}{2} = - \int_{T_m}^{T_b} \frac{T_m - T_0}{\tau(T)} dT \quad (7.28)$$

Используя разложение показателя аррениусовской экспоненты в $\tau(T)$ по Франк-Каменецкому,

$$(\tau(T))^{-1} \equiv C_0 k_0 e^{-E_a/RT} \approx C_0 k_0 e^{-E_a/RT_m} \exp\left[\frac{E_a}{RT_m^2}(T - T_m)\right] \quad (7.29)$$

интеграл в правой части уравнения (7.28) можно взять в аналитическом виде:

$$a \cdot \frac{J_b^2}{2} = \frac{T_m - T_0}{\tau(T_m)} \cdot \frac{RT_m^2}{E_a} \quad (7.30)$$

«Сшивая» условия (7.26) и (7.30), полученные для градиента температур J_b на границе зоны прогрева и зоны реакции, получаем:

$$v_H = \sqrt{\frac{2a}{(T_m - T_0) \tau(T_m)} \cdot \frac{RT_m^2}{E_a}} \quad (7.31)$$

Полученная формула была впервые получена Я. Б. Зельдовичем. Скорость v_H называется нормальной скоростью дефлаграции (или теплового распространения пламени). Напомним обозначения основных величин, входящих в выражение (7.31)

$a = \frac{\lambda}{C\rho}$ – коэффициент температуропроводности горючей смеси;

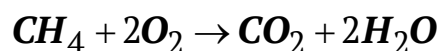
$T_m - T_0 \equiv \frac{Q[A]_0}{C\rho}$ – максимальный разогрев горючей смеси,

соответствующий изменению температуры при полном протекании реакции;

$(\tau(T_m))^{-1} \equiv k_0 e^{-E_a/RT_m}$ – максимальная скорость химического превращения;

E_a – энергия активации реакции горения.

Проверим, какого порядка скорости распространения пламени можно получить, используя выражение (7.31). Рассмотрим, например, горение стехиометрической смеси метана с кислородом:



Теплота сгорания составляет 800 кДж на моль метана, или 10 кДж на грамм смеси. В качестве оценки теплоемкости смеси возьмем 5 Дж/К·г.

Тогда максимальную температуру горения можно оценить как:

$$T_m = T_0 + \frac{Q}{C} \approx 2300 \text{ K}.$$

Примем энергию активации реакции порядка 200 кДж/моль и обычное значение предэкспонента бимолекулярной реакции $k_b \sim 10^9 \frac{\text{л}}{\text{моль} \cdot \text{с}}$.

Тогда скорость реакции при максимальной температуре горения можно оценить как

$$(\tau(T_m))^{-1} = [\text{O}_2] k_b e^{-E_a/RT_m} \approx 10^3 \text{ с}^{-1}$$

Температуропроводность газа составляет величину порядка $2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 / \text{с}$. Тогда формула (7.31) дает оценку для скорости горения:

$$v_H = \sqrt{\frac{2a}{(T_m - T_0) \tau(T_m)} \cdot \frac{1}{E_a} \cdot \frac{RT_m^2}{}} \approx 60 \frac{\text{см}}{\text{с}}$$

Экспериментально определенная скорость горения метана в кислороде составляет 40 см/с.

Обсудим теперь вопрос об устойчивости фронта горения. Предположим, что под действием случайных факторов (вибрация, флуктуации плотности, конвективные потоки) произошло искажение распространяющегося плоского фронта волны горения. При этом на нем образовались выпуклые и вогнутые участки (Рис. 7.6). Если распространение пламени происходит по тепловому механизму, то скорость движения волнового фронта определяется передачей теплоты из зоны реакции в область непрореагировавших исходных веществ (сплошные стрелки на рисунке 7.6). Заметим, что теплопередача от выпуклых участков волнового фронта происходит медленнее, потому что теплота от них передается не только вперед по направлению распространения пламени, но и в боковых направлениях. Это приводит к тому, что выпуклые по отношению к холодному горючему участки волны горения движутся медленнее, чем вогнутые, и фронт выравнивается. Таким образом, теплопроводность стабилизирует плоский волновой фронт.

Противоположное действие оказывает диффузия веществ из области реагентов (пунктирные стрелки на рисунке 7.6). В том случае, если горючая смесь обеднена одним из компонентов, возникает диффузионный поток этого компонента, направленный в сторону зоны горения. В выпуклых участках волнового фронта диффузия

недостающего компонента осуществляется более эффективно, так как поступление реагента в зону реакции осуществляется с большей поверхности. Это приводит к тому, что реакция в этой области ускоряется, и скорость распространения волны горения увеличивается. В результате этого процесса случайно возникающие выпуклые участки волнового фронта, становятся еще более выпуклыми, вплоть до их полного отрыва от фронта горения: возникают языки пламени и участки очагового горения.

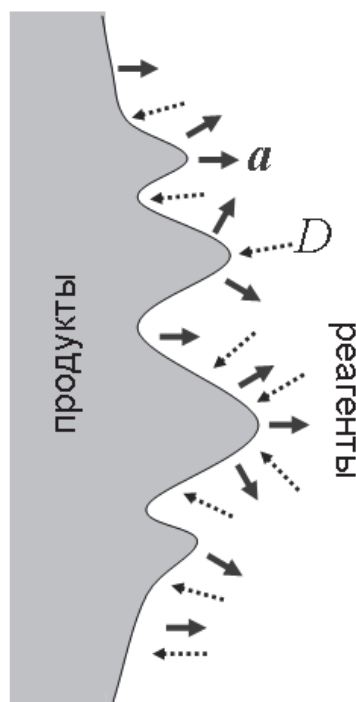


Рис. 7.6. Иллюстрация к обсуждению устойчивости плоского фронта пламени.

Ответ на вопрос о том, будет ли в заданных определенных условиях пламя устойчивым, зависит от соотношения коэффициента температуропроводности смеси и коэффициента диффузии компонентов. Например, рассмотрим горение смеси паров тяжелого углеводорода при недостатке кислорода. Теплопроводность смеси определяется компонентом, которого больше, то есть тяжелым углеводородом. Вследствие этого коэффициент диффузии недостающего компонента (кислорода) оказывается в несколько раз больше коэффициента температуропроводности смеси, $D > a$. Из-за этого плоский фронт горения оказывается неустойчивым, образуются языки пламени и очаги горения. Если рассмотреть смесь, обогащенную кислородом, выполняется противоположное соотношение между коэффициентами температуропроводности и диффузии недостающего

компонента, $D < a$. В этом случае плоский фронт горения оказывается устойчивым.

Рассмотренная закономерность особенно ярко проявляется при горении смесей, в которых компоненты очень сильно различаются по молекулярной массе. Например, устойчивость горения смеси брома и водорода очень сильно зависит от того, какой из компонентов, бром или водород, взят в избытке (в каком из случаев горение устойчиво?).

До сих пор мы рассматривали распространение пламени в неподвижном веществе. В реальности часто процесс горения происходит в движущейся среде. Например, в газовой горелке поток горючей смеси метана с воздухом подается по подводящей трубке к соплу, из которого газ истекает в окружающую среду. Вследствие взаимодействия потока горючего газа, вышедшего из сопла, с окружающей атмосферой, скорость его движения, уменьшается по мере удаления от сопла. Распределение векторного поля скоростей газа в газовой горелке схематично изображено на рисунке 7.7.

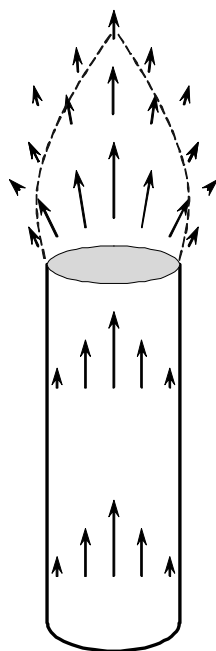


Рис. 7.7. Поле скоростей при истечении газа из сопла горелки.

Вблизи сопла существует двумерная поверхность, на которой скорость горючего газа v_2 равна нормальной скорости распространения пламени v_H при данных условиях (окружающая температура, состав горючего газа). На рисунке 7.7 эта поверхность изображена пунктирной линией. Легко понять, что фронт горения будет локализован вблизи

этой поверхности. Действительно, в точках, находящихся ближе к соплу, скорость течения газа больше скорости распространения пламени, $v_2 > v_H$. Если горение будет происходить в этих точках, фронт пламени будет отнесен потоком газа дальше от сопла. Напротив, в точках, находящихся дальше от сопла, скорость течения газа меньше скорости распространения пламени, $v_2 < v_H$, и, волна горения сдвинет фронт пламени ближе к соплу. Таким образом, на выходе из сопла устанавливается устойчивая форма волнового фронта, соответствующая условию $v_2 = v_H$.

Отметим, что вблизи края сопла существует область, в которой скорость движения газа существенно меньше, чем скорость нормального распространения пламени. Однако пламя через эту область не проникает внутрь сопла, из-за того, что материал сопла обеспечивает эффективный отвод теплоты из этой области.

Даже в том случае, когда движение горючего материала не создается искусственно, оно может возникать самопроизвольно в процессе горения, как вследствие термического расширения, так и вследствие изменения числа молей газообразных веществ в результате протекающей реакции. Если расширение вещества в процессе горения достаточно велико, оно может приводить к скачку давления в области фронта пламени и образованию ударной волны. Эта волна, представляющая собой волну сжатия, распространяется в область непрореагировавшего материала. Повышение давления в ударной волне приводит к локальному разогреву реагентов и увеличению их концентрации (парциального давления) и, таким образом, резко увеличивает скорость реакции в области сжатия. Процесс распространения волны реакции, протекающий по описанному механизму, называется детонацией. Если скорость теплового или диффузионного распространения пламени составляет величину от сантиметров до нескольких метров в секунду, то распространение детонационной волны происходит со скоростями, превышающими скорость звука в данной среде, то есть составляет сотни метров в секунду в газах и тысячи метров в секунду в конденсированных средах.

Литература

Д. А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.

Я. Б. Зельдович, Г. И. Баренблатт, В. Б. Либрович, Г. М. Махвиладзе. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980.

Задачи

1. Найдите решение уравнения (7.10):

$$u = \frac{d\theta}{dx} = \sqrt{2\delta(e^{\theta_0} - e^\theta)}$$

Указание: сделайте замену переменной $z^2 = 1 - e^{\theta - \theta_0}$

2. Найдите условие теплового взрыва при проведении экзотермической реакции в цилиндрическом сосуде. В этом случае уравнение (7.5) примет вид:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \tau_r^{-1} \cdot \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left(x \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) + \tau_{ad}^{-1} \cdot e^\theta$$

Указание: сделайте замену переменной $y = \ln x$.

8. Макрокинетика реакций в твердом теле

8.1. Низкотемпературный взрыв

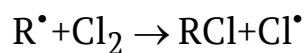
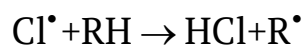
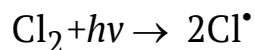
Процессы горения, рассмотренные в предыдущей главе, наиболее изучены для высокотемпературных, преимущественно, газофазных, реакций. Даже при горении твердых топлив процесс горения часто начинается с выделения из топлива летучих компонентов. Например, при горении парафиновой свечи, на первой стадии происходит расплавление материала свечи, подъем расплавленного парафина по фитилю и его испарение. Собственно пламя свечи представляет собой горение газообразного парафина и продуктов его пиролиза и частичного окисления. Другие твердые топлива, например древесина, неспособны плавиться. Однако при нагревании древесины образуется целый ряд летучих веществ, таких как муравьиная и уксусная кислота, метанол, метилацетат и др. Окисление этих органических веществ, составляющих так называемый «древесный газ», и обеспечивает процесс горения на начальном этапе. В дальнейшем, если температура горения достигает достаточно высоких значений, возможно протекание горения древесного угля – то есть собственно углерода, образующегося при начальном пиролизе древесины.

Горение многих твердых топлив, например, пороха, также связано с выделением летучих компонентов из нагретого материала и их дальнейшими реакциями в газовой фазе. С этим связано уменьшение скорости горения пороха при пониженном давлении.

С другой стороны, известен целый класс процессов горения, в которых реакция происходит между твердыми компонентами. Например, если тонкоизмельченную смесь титана и углерода спрессовать в таблетку и провести ее локальный разогрев, на нагретой поверхности начинается реакция образования карбида титана. Эта реакция является сильно экзотермической, и выделяющейся теплоты оказывается достаточно для того, чтобы инициировать реакцию в соседнем участке образца. Таким образом, по образцу проходит волна высокотемпературной реакции. Подобный процесс (он называется самораспространяющимся высокотемпературным синтезом) позволяет получать многие тугоплавкие вещества, такие как карбиды, бориды, силициды металлов.

На самом деле, высокая температура также не является необходимым условием взрывного протекания химического процесса. Это видно из следующего примера. При облучении замороженных стеклообразных смесей хлора с углеводородами, например, с

метилциклогексаном, ультрафиолетовым светом, может протекать неразветвленная цепная реакция радикального хлорирования:



За концентрацией образующихся алкильных радикалов можно наблюдать по спектрам ЭПР. Было обнаружено, что при температурах выше 60К протекает плавная реакция, причем скорость реакции уменьшается с уменьшением температуры. При понижении температурах ниже 60К характер протекания реакции сильно меняется. На начальном этапе облучения также образуются алкильные радикалы. При достижении некоторой критической концентрации радикалов, реакция хлорирования резко ускоряется, протекая практически мгновенно (Рис. 8.1). При этом визуально обнаруживается протекание волны реакции от облучаемой поверхности вглубь образца.

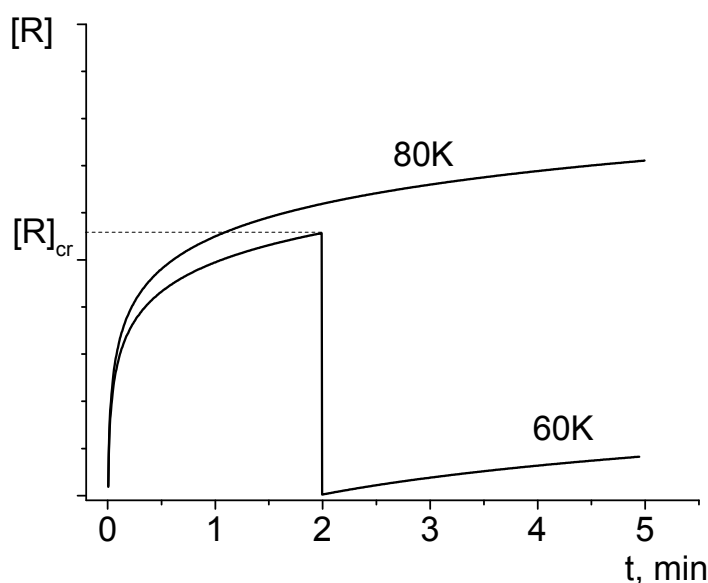


Рис. 8.1. Кинетика накопления алкильных радикалов при облучении стеклообразного замороженного раствора хлора в метилциклогексане при 60 и 80 К

Более того, если сначала при повышенной температуре провести облучение до накопления радикалов выше критической концентрации, а затем охладить образец ниже 60К, то при охлаждении также наблюдается взрывное протекание хлорирования. Таким образом, возникает парадоксальная ситуация: при понижении температуры

происходит не уменьшение, а резкое увеличение скорости протекания реакции.

Объяснение наблюдаемого явления связано со структурными особенностями твердого вещества, в котором протекают реакции. Смесь реагентов представляет собой стеклообразный материал, фактически, сильно переохлажденную жидкость. Молекулы в такой среде по сравнению с молекулами в упорядоченном кристалле характеризуются избыточной свободной энергией, связанной с дефектами структуры стекла. Эти структурные дефекты вызывают механические напряжения в материале. Такие механические напряжения образуются при приготовлении образца, медленно релаксируют при заданной температуре и дополнительно образуются при протекании химических реакций.

Наличие избыточной свободной энергии, связанной с внутренними напряжениями структуры стекла, приводит к тому, что для молекул, замороженных в области высокого напряжения материала, энергия активации химической реакции понижается. С другой стороны, при более низких температурах релаксация внутренних напряжений тормозится, вследствие чего они накапливаются более эффективно. Изложенные соображения можно представить в виде следующей кинетической модели:

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} &= \frac{Q}{C\rho} \cdot [R] k_0 \exp\left[-\frac{E_a - \delta\Delta G_{ex}}{RT}\right] - \alpha(T - T_0) \\ \frac{d(\Delta G_{ex})}{dt} &= \beta \cdot Q \cdot [R] k_0 \exp\left[-\frac{E_a - \delta\Delta G_{ex}}{RT}\right] - \Delta G_{ex} \cdot k_{rel} \exp\left[-\frac{E_a^{rel}}{RT}\right] \end{aligned} \quad (8.1)$$

Здесь ΔG_{ex} – это избыточная свободная энергия, связанная с напряжениями структуры стекла, E_a и E_a^{rel} – энергии активации химической реакции, и процесса структурной релаксации, соответственно, $[R]$ – концентрация радикалов, Q – тепловой эффект реакции.

Описанная модель предполагает, что за счет избыточной свободной энергии механических напряжений, энергия активации реакции понижается пропорционально ΔG_{ex} и становится равной $E_a - \delta\Delta G_{ex}$ (здесь δ – эффективный коэффициент пропорциональности). Безразмерный коэффициент β характеризует, какая доля теплоты,

выделяющейся в ходе реакции, запасается в энергии структурных напряжений.

Видно, что первое слагаемое во втором уравнении экспоненциально растет с увеличением ΔG_{ex} , создавая положительную обратную связь в данной системе. С другой стороны, второе слагаемое во втором уравнении обуславливает протекание процесса во взрывном режиме именно при низких температурах, поскольку при пониженной температуре релаксация избыточной свободной энергии оказывается замедленной.

Вообще говоря, в системе, описываемой уравнениями (8.1), существует два температурных предела взрывного протекания реакции, показанных на рисунке 8.2. Один из них соответствует низкотемпературному взрыву по механизму, связанному с релаксацией механических напряжений, второй (при более высокой температуре) соответствует обычному тепловому взрыву.

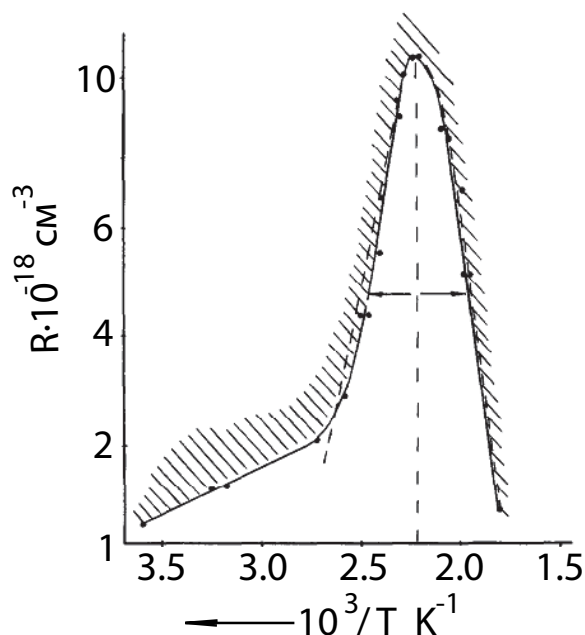


Рис. 8.2. Критические условия взрывного протекания фотоиндуцированной реакции хлорирования этилена. Два температурных предела соответствуют низкотемпературному взрыву и обычному тепловому взрыву.

Если в модели (8.1) произвести явный учет изменения концентрации радикалов (выписать кинетическое уравнение для $\frac{d[R]}{dt}$), можно получить колебательное решение. Физический смысл

этого решения связан с тем, что в ходе облучения светом радикалы накапливаются до критической концентрации, соответствующей взрывному протеканию процесса. В ходе взрыва все радикалы гибнут, а при дальнейшем облучении будут накапливаться снова. Чередование медленной фазы накопления радикалов и взрывной реакции будет продолжаться до тех пор, пока не будут исчерпаны исходные реагенты. Такой колебательный режим низкотемпературного взрыва действительно наблюдается в эксперименте.

8.2. Кинетическая неэквивалентность в реакциях в твердом теле

Рассмотрение явлений низкотемпературного взрыва приводит нас к нескольким общим выводам относительно протекания химических реакций в твердых средах:

1. Кинетика химических процессов в твердых телах тесно связана со структурными особенностями среды.

2. Структурная релаксация часто протекает с характерными временами, соизмеримыми или даже большими, чем характерные времена химических реакций. В этом случае нужно в явном виде учитывать релаксационные процессы в кинетических моделях.

3. В условиях, когда на химическую реакционную способность оказывает влияние структура молекулярного окружения, химически идентичные молекулы, находящиеся в разных по структуре клетках матрицы, могут вступать в реакцию со скоростями, различающимися во много раз. Такая ситуация называется кинетической неэквивалентностью молекул в твердом теле или дисперсией молекулярной реакционной способности.

Для количественного описания реакций, протекающих в условиях кинетической неэквивалентности, необходимо в явном виде учитывать распределение молекул по реакционной способности. Пусть это распределение описывается функцией $\rho(k)$, где $\rho(k)dk$ – это число молекул, имеющих константу скорости реакции от k до $k+dk$. Функции распределения $\rho(k)$, записанной в дифференциальной форме, соответствует интегральная функция распределения

$$F(k) = \int_{k_{\min}}^k \rho(k')dk' \quad (8.2)$$

По физическому смыслу интегральная функция распределения $F(k)$ равна числу частиц, для которых константа скорости реакции не превышает k . Пример дифференциальной и интегральной функций распределений приведен на рисунке 8.3.

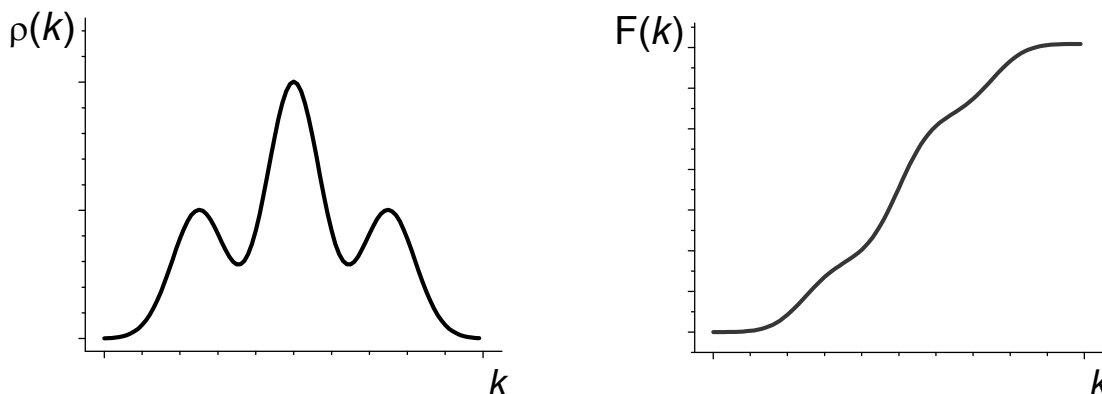


Рис. 8.3. Пример дифференциальной функции распределения молекул по константам скорости и соответствующей ей интегральной функции распределения.

Общее число молекул реагента в образце получается путем интегрирования функции $n(k)$ по всем возможным константам скорости:

$$n_{\Sigma} = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \rho(k) dk \quad (8.3)$$

Для простоты будем рассматривать реакции первого порядка. Кинетика изменения функции распределения $\rho(k)$ описывается следующим уравнением:

$$\frac{d\rho(k)}{dt} = -k \cdot \rho(k) - \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} R(k \rightarrow k') \rho(k) dk' + \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} R(k' \rightarrow k) \rho(k') dk' \quad (8.4)$$

Первый член в правой части уравнения (8.4) описывает изменение концентрации реагента за счет химической реакции. Второй и третий члены описывают перераспределение молекул по константам скорости. Величина $R(k \rightarrow k')$ равна вероятности в единицу времени для перехода молекулы из состояния с константой скорости k в состояние с константой скорости k' .

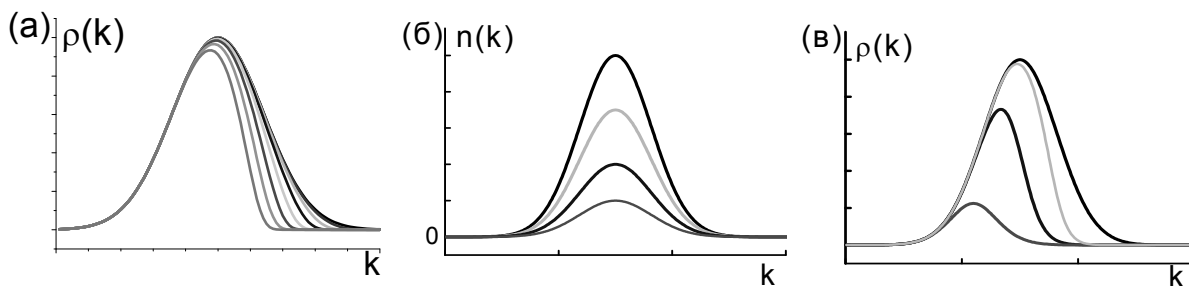


Рис. 8.4. Эволюция распределения молекул по реакционной способности при различных соотношениях характерных времен реакции τ_{reac} и релаксации τ_{rel} : (а) $\tau_{reac} \ll \tau_{rel}$; (б) $\tau_{reac} \gg \tau_{rel}$; (в) $\tau_{reac} \sim \tau_{rel}$.

Качественно рассмотрим эволюцию функции распределения $\rho(\mathbf{k})$ при протекании химической реакции. Начнем со случая, когда процессы структурной релаксации идут намного медленнее характерного времени эксперимента. В этом случае вторым и третьим членами в правой части (8.4) можно пренебречь. Физически это соответствует протеканию реакции в жестких матрицах при низких температурах, когда структурная перестройка крайне заторможена. Эволюция функции распределения молекул по константам скорости качественно изображена на рис. 8.1а. В начале реагируют молекулы с константами скорости, близкими к k_{max} , затем в реакцию вступают все менее и менее реакционноспособные молекулы. С течением времени функция распределения «выгорает» со стороны больших констант скорости.

Иной характер эволюции распределения $\rho(\mathbf{k})$ наблюдается в случае, когда время структурной релаксации намного меньше, чем характерное время химической реакции. В этом случае «выгорание» молекул с реакционноспособного хвоста распределения компенсируется быстрым перераспределением молекул по константам скорости. При этом форма функции $\rho(\mathbf{k})$ остается неизменной, и с ходом реакции она равномерно уменьшается (Рис. 8.1б). Кинетика реакции в этой ситуации ничем не отличается от обычной кинетики реакции в жидкости.

Наиболее сложная ситуация наблюдается, если процессы химической реакции и структурной релаксации протекают со сравнимыми временами (Рис. 8.1в). В этом случае кинетику релаксации матрицы необходимо учитывать в явном виде. На вид кинетических кривых будет оказывать влияние конкретный вид вероятностей структурных переходов $R(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}')$. Отметим, что различают релаксацию малыми скачками, когда ненулевые вероятности $R(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}')$

наблюдаются только для близких значений k и k' , и релаксацию большими скачками, когда вклад в $R(k \rightarrow k')$ вносят переходы между состояниями с сильно различающимися константами скорости.

Попробуем количественно охарактеризовать первый из рассмотренных случаев – случай медленной структурной релаксации. Эта ситуация была наиболее подробно изучена в работах Я. С. Лебедева на примере реакций радикалов в низкотемпературных замороженных матрицах. Кинетика реакции первого порядка описывается выражением, в котором учтены вклады от подансамблей молекул с разными константами скорости реакций:

$$N(t) = \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \rho(k) e^{-kt} dk \quad (8.5)$$

Такую кинетику, состоящую из суммы экспонент с разными характерными временами, называют «полихронной» или «полихроматической». Представим температурную зависимость константы скорости в виде:

$$k = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right), \quad (8.6)$$

где ν_0 – частотный фактор, а ΔG^\ddagger – свободная энергия активации. Тогда вместо распределения молекул по константам скорости $\rho(k)$ можно рассматривать распределение по свободным энергиям активации $\tilde{\rho}(\Delta G^\ddagger)$. Связь между двумя функциями распределения дается выражением:

$$\tilde{\rho}(\Delta G^\ddagger) = -\frac{k}{RT} \rho(k), \quad (8.7)$$

полученным путем дифференцирования соотношения (8.6). С учетом выражения (8.6), кинетическое уравнение (8.5) запишется в виде:

$$N(t) = \int_{\Delta G_{\min}^\ddagger}^{\Delta G_{\max}^\ddagger} \tilde{\rho}(\Delta G^\ddagger) \exp\left[-\nu_0 e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} t\right] d(\Delta G^\ddagger) \quad (8.8)$$

Заметим, что скорость протекания реакции очень сильно (экспоненциально) зависит от ΔG^\ddagger . Это приводит к тому, что в эксперименте в каждый момент наблюдается реакция лишь малого

подансамбля частиц в очень узком участке распределения $\tilde{\rho}(\Delta G^\ddagger)$, соответствующего энергии активации $\Delta G_{хар}^\ddagger \approx RT \ln(\nu_0 \tau)$, где τ – это характерное время эксперимента. К моменту времени τ те частицы, у которых свободная энергия активации меньше $\Delta G_{хар}^\ddagger$, можно считать уже полностью прореагировавшими, а те, у которых энергия активации больше $\Delta G_{хар}^\ddagger$, еще практически не вступили в реакцию. Эта ситуация иллюстрируется рисунком 8.5а, где представлена кинетика гибели радикалов в стеклообразной матрице. Видно, что при постоянной температуре реакция идет до какой-то степени превращения, а затем останавливается, не дойдя до конца. Если повысить температуру, реагирует новая «порция» радикалов, и реакция снова останавливается, и т. д. Такая ступенчатая кинетика характерна для реакций в твердых телах. Степень превращения, на которой реакция останавливается, соответствует той части функции распределения, для которой $\Delta G^\ddagger < RT \ln(\nu_0 \tau)$, другими словами,

$$N_0 - N(\tau) = \int_{\Delta G_{\min}}^{RT \ln(\nu_0 \tau)} \tilde{\rho}(\Delta G^\ddagger) d(\Delta G^\ddagger) \equiv \tilde{F}(\Delta G^\ddagger) \quad (8.9)$$

то есть, кинетическая кривая, построенная в координатах $N(\ln \tau)$ по форме совпадает с интегральной функцией распределения реагирующих молекул по энергиям активации.

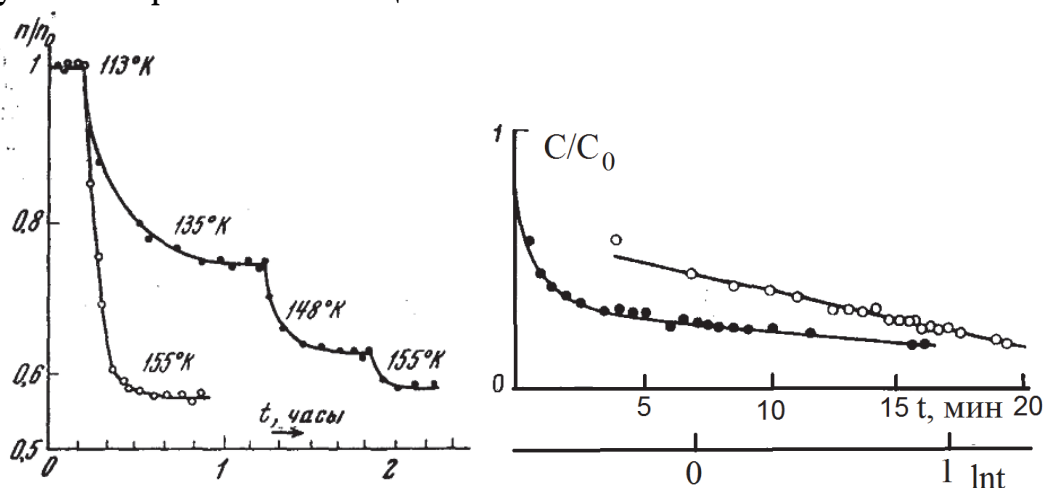


Рис. 8.5. (а) Ступенчатая кинетика рекомбинации свободных радикалов в γ -облученном феноле. (б) Кинетика гибели радикальных пар трифенилгидразина в стеклообразном толуоле.

Для реакций в твердых телах часто экспериментально наблюдается, что кинетические кривые реакций в координатах $N - \ln t$ близки к прямым линиям (Рис. 8.5). Как показано выше, эта ситуация соответствует равномерному прямоугольному распределению реагирующих молекул по свободным энергиям активации:

$$\tilde{n}(\Delta G^\ddagger) = \text{const}, \Delta G_{\min} < \Delta G^\ddagger < \Delta G_{\max} \quad (8.10)$$

8.3. Фотохимия в твердой фазе. Фотохимическая волна

Выше была рассмотрена ситуация, когда кинетическая неэквивалентность была вызвана структурной неоднородностью твердого тела. В некоторых случаях распределение молекул по реакционной способности может быть вызвано условиями проведения эксперимента. Рассмотрим, например, фотохимическую реакцию $A \xrightarrow{h\nu} B$, протекающую в протяженном образце твердого вещества с высокой оптической плотностью. Пусть образец облучается параллельным лучом света, как это показано на рисунке 8.6.

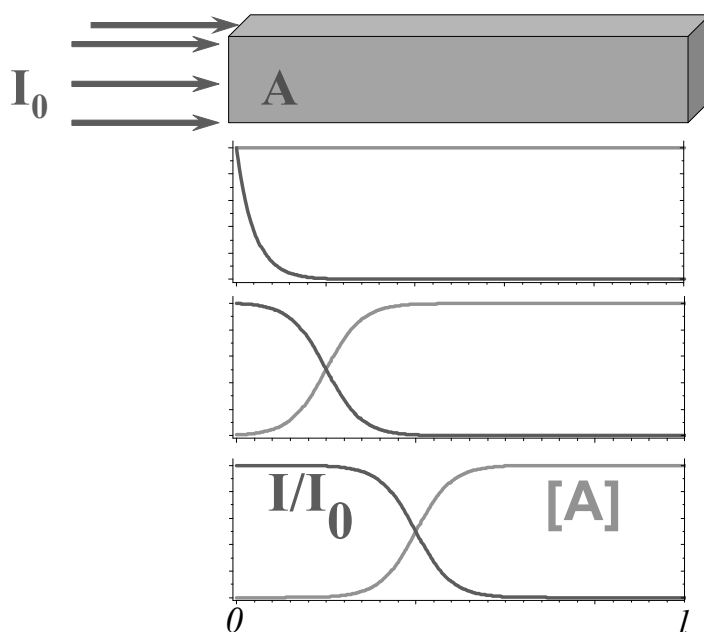


Рис. 8.6. Волна просветления при протекании фотохимической реакции в оптически плотной среде.

Поскольку реагент поглощает свет, при движении вглубь образца интенсивность облучающего света падает (зеленая линия на рисунке 8.6.). С этим связана разная скорость протекания реакции в разных точках образца. На рисунке 8.6 показан случай, когда продукт фотохимической реакции не поглощает свет на длине волны облучения.

Очевидно, что в этом случае фотохимическая реакция будет приводить к просветлению облученной части образца, и реакция может распространиться дальше вглубь материала, то есть будет наблюдаться движение волны реакции вглубь образца. Рассмотрим фотохимическую реакцию в оптически плотном образце количественно.

Будем рассматривать реакцию в образце твердого материала, имеющем форму параллелепипеда, который со стороны одной из граней облучают параллельным лучом света интенсивностью I_0 . Допустим, что свет поглощают реагент A (коэффициент экстинкции ε_A), а также продукт B (ε_B) и примесь C (коэффициент экстинкции ε_C , концентрация C_0), которая присутствует в материале, но не участвует в химических превращениях. Обозначим концентрации веществ A и B в момент времени t на расстоянии l от облучаемой поверхности выражениями $A(l,t)$ и $B(l,t)$, соответственно. Изменение концентрации реагента за счет химической реакции задается кинетическим уравнением

$$\frac{\partial A(l,t)}{\partial t} = -I(l,t) \cdot \varphi \cdot \varepsilon_A \ln 10 \cdot A(l,t), \quad (8.11)$$

где φ – квантовый выход фотохимической реакции, $I(l,t)$ – интенсивность света в точке l в момент времени t . Эта интенсивность уменьшается в глубине образца меньше за счет поглощения света веществами A , B и C :

$$\frac{\partial I(l,t)}{\partial l} = -[\varepsilon_A A(l,t) + \varepsilon_B B(l,t) + \varepsilon_C C_0] \ln 10 \cdot I(l,t) \quad (8.12)$$

Учтем, что $A(l,t) + B(l,t) = A_0$, где A_0 – исходная концентрация реагента, и введем безразмерные переменные:

$$\begin{aligned} a(l,t) &= A(l,t)/A_0 \\ i(l,t) &= I(l,t)/I_0 \\ x &= \varepsilon_A l A_0 \cdot \ln 10 \\ \tau &= I_0 \varphi \varepsilon_A \ln 10 \cdot t \end{aligned} \quad (8.13)$$

В этих обозначениях уравнения (8.11) и (8.12) запишутся в виде:

$$\frac{\partial a}{\partial \tau} = -i \cdot a \quad (8.14)$$

$$\frac{\partial i}{\partial x} = -i \cdot [(1 - \alpha)a + (\alpha + \beta)] \quad (8.15)$$

Здесь параметры $\alpha = \varepsilon_B / \varepsilon_A$ и $\beta = \varepsilon_C C_0 / \varepsilon_A A_0$ характеризуют эффективность поглощения света веществами B и C .

Введем функцию $u(x, \tau) = \int_0^\tau i d\tau'$, по физическому смыслу описывающую общую дозу света в точке x , в промежуток времени от 0 до τ . Заметим, что по определению $i = \frac{du}{d\tau}$ и на облучаемой грани образца $u(0, \tau) = \tau$. С использованием новой переменной, решением первого уравнения (8.14) исходной системы будет:

$$a = e^{-u}, \quad (8.16)$$

с учетом чего второе уравнение (8.15) преобразуется к виду:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x \partial \tau} = -\frac{\partial u}{\partial \tau} \cdot [(1-\alpha)a + (\alpha + \beta)] = -\frac{\partial u}{\partial \tau} \cdot [(1-\alpha)e^{-u} + (\alpha + \beta)] \quad (8.17)$$

Проинтегрируем уравнение (8.17) по времени от 0 до τ :

$$\frac{du}{dx} = -\left[(\alpha + \beta) \cdot u + (1-\alpha)(1 - e^{-u}) \right] \quad (8.18)$$

Решением уравнения (8.18) с учетом (8.16) является выражение:

$$F(-\ln a(x, \tau)) = F(\tau) - x, \quad (8.19)$$

где $F(z) = \int \frac{dz}{(\alpha + \beta) \cdot z + (1-\alpha)(1 - e^{-z})}$

Полученное выражение (8.19) содержит информацию о зависимости концентрации реагента $a(x, \tau)$ от времени τ и пространственной координаты x , то есть о форме профиля концентраций в любой момент времени. Из него следует, в частности, что форма волны любой фотохимической реакции в оптически плотной среде постоянна. Действительно, проследим, как сдвигается точка с концентрацией $a = 1/2$ за время $\Delta\tau = \tau_1 - \tau_2$. Из решения (8.19) следует, что координата этой точки в моменты времени τ_1 и τ_2 :

$$\begin{aligned} x_1 &= F(\tau_1) - F(\ln 2) \\ x_2 &= F(\tau_2) - F(\ln 2) \end{aligned} \quad (8.20)$$

Таким образом, смещение этой точки $\Delta x = F(\tau_1) - F(\tau_2)$. Эта же величина получится, если получить смещение любой другой точки

$a = 1/3$, $a = 3/4$ и т.д., то есть волна сдвигается во времени, не изменяя своей формы.

Форма волны реакции может быть выражена из уравнения (8.19) в явном виде:

$$a(x, \tau) = e^{-F^{-1}(F(\tau) - x)}, \quad (8.21)$$

где F^{-1} – функция, обратная F (заметим, что по определению функция $F(z)$ монотонна при $z > 0$, следовательно, обратная функция существует).

Из вида выражения (8.21) ясно, что скорость распространения волны равна:

$$\frac{dF(\tau)}{d\tau} = \frac{1}{(\alpha + \beta) \cdot \tau + (1 - \alpha)(1 - e^{-\tau})} \approx \frac{1}{(\alpha + \beta) \cdot \tau + 1 - \alpha} \quad (8.22)$$

в асимптотике при $\tau \rightarrow \infty$. Полученный результат можно лучше понять на примере нескольких простых предельных случаев.

1) Свет поглощается только реагентом A , но не продуктом B и не примесью C . Тогда $\alpha = \beta = 0$ и уравнение (8.18) запишется в виде:

$$\frac{du}{1 - e^{-u}} = -dx \quad (8.23)$$

Домножив числитель и знаменатель дроби на e^u и интегрируя по координате от 0 до x , получаем:

$$\ln \frac{e^u - 1}{e^\tau - 1} = -x \quad (8.24)$$

Учитывая, что $a = e^{-u}$, после арифметических преобразований получаем

$$a^{-1} = 1 + (e^\tau - 1)e^{-x}, \quad (8.25)$$

что и описывает форму профиля концентраций в любой момент времени τ . При продолжительном облучении ($\tau \gg 1$) $e^\tau \gg 1$, следовательно

$$a(x, t) = \frac{1}{1 + e^{\tau - x}} \quad (8.26)$$

Таким образом, мы получили решение в виде волны фотохимической реакции, распространяющейся от облучаемой поверхности со скоростью 1 (в безразмерных переменных) и имеющей неизменную форму. На рисунке 8.3а приведены профили концентраций, рассчитанные по уравнению (8.25) в последовательные моменты времени.

2) Другой частный случай соответствует облучению на длине волны изобестической точки, где коэффициенты поглощения реагента и продукта совпадают ($\alpha = 1$). Для простоты также будем считать, что примесь C не поглощает свет ($\beta = 0$). В этом случае уравнение (8.18) запишется в виде

$$\frac{du}{u} = -dx \quad (8.27)$$

Интегрируя по координате от 0 до x , получаем

$$\ln u - \ln \tau = -x \quad (8.28)$$

и, учитывая, что $a = e^{-u}$,

$$a(x, \tau) = e^{-\tau e^{-x}} \quad (8.29)$$

Полученное выражение говорит о том, что скорость волны реакции уменьшается со временем. Рассмотрим, с какой скоростью движется точка волны $x_{1/2}$, в которой степень превращения равна $1/2$. Дважды логарифмируя уравнение (8.29), получаем:

$$\ln(\ln 2) = \ln \tau - x_{1/2}, \quad (8.30)$$

то есть точка полупревращения продвигается вглубь образца по логарифмическому закону от времени, а ее скорость равна $\frac{\partial x_{1/2}}{\partial \tau} = \frac{1}{\tau}$.

Таким образом, скорость движения волны падает обратно пропорционально времени. Заметим, что тот же результат можно получить из общего уравнения (8.22).

На рисунке 8.3б приведены профили концентраций, рассчитанные по уравнению (8.29) в последовательные моменты времени. Замедление фронта фотохимической волны имеет ясный физический смысл: поскольку облучение в изобестической точке не приводит к увеличению пропускания материала, продвижение волны вглубь образца затруднено.

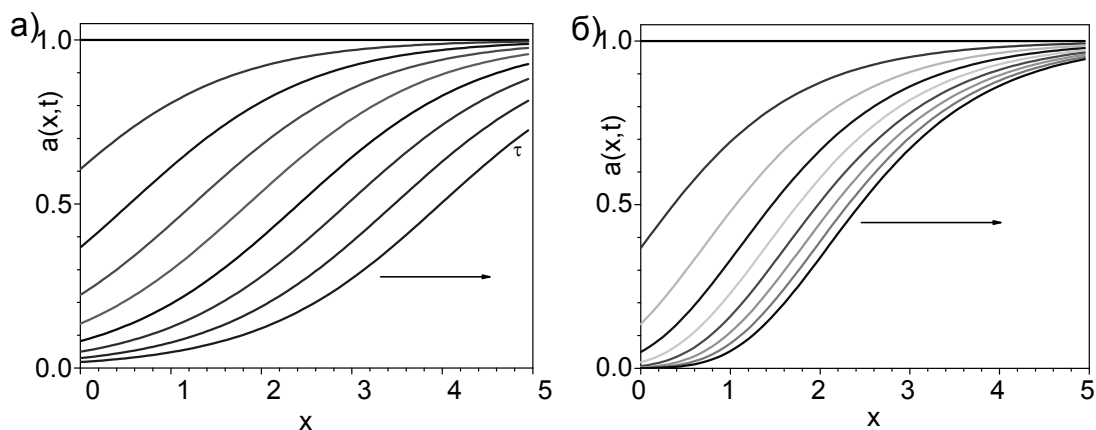


Рис. 8.3 Профили концентраций в модели фотохимической волны в последовательные моменты времени: (а) свет поглощается только реагентом ($\alpha = \beta = 0$); (б) облучение в изобестическую точку ($\alpha = 1, \beta = 0$)

Заметим, что приведенная модель фотохимической реакции в оптически плотной среде содержит ряд упрощающих предположений, которые не всегда выполнены в реальных системах, а именно:

1. Предполагается, что реакция термически необратима. В случае существования обратной термической реакции, в каждой точке образца устанавливается фотостационарное состояние, соответствующее интенсивности света, пришедшего в эту точку. Таким образом, будет наблюдаться лишь ограниченное движение фронта реакции вглубь материала, и при длительном облучении установится стационарный профиль концентраций.
2. Мы пренебрегли трансляционной диффузией реагента и продукта реакции, то есть рассмотрели случай реакции в жесткой матрице. Можно показать, что наличие трансляционной подвижности фотохимически активных молекул приводит к тому, что общая концентрация реагента и продукта $A(l,t) + B(l,t)$ перестанет быть постоянной во всех точках образца, и будет наблюдаться концентрирование молекул на определенном расстоянии от облучаемой поверхности.

8.4. Фотоселекция

Еще одна причина кинетической неэквивалентности реагирующих молекул в фотохимических реакциях, протекающих в твердых телах, связана с анизотропным, то есть зависящим от пространственной ориентации молекул, поглощением света. Известно, что способность

молекулы поглотить квант света и перейти в возбужденное состояние зависит от взаимного направления электрического вектора световой волны и молекулярной оси, называемой дипольным моментом оптического перехода. В жидкостях и газах, благодаря быстрой вращательной диффузии молекул, устанавливается равновесное случайное распределение молекул по ориентациям. При этом эффективность поглощения света усредняется по всем возможным ориентациям. В твердых веществах ориентационная релаксация замедленна, поэтому за характерное время химической реакции поглощение света не успевает усредняться вращательными движениями. В этом случае коэффициент поглощения света следует описывать тензором второго ранга, для которого справедливо:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z}{3} \quad (8.31)$$

где ε_x , ε_y и ε_z - главные компоненты тензора, $\bar{\varepsilon}$ - средний коэффициент оптического поглощения, который измеряется экспериментально при исследовании неориентированных систем.

В качестве наиболее простого случая рассмотрим молекулу, которая поглощает свет лишь в одном направлении $\varepsilon_x = \varepsilon_y = 0$; $\varepsilon_z \neq 0$. Тогда, коэффициент оптического поглощения молекулы зависит от угла β между молекулярной осью z и направлением вектора электрической компоненты поляризованного света:

$$\varepsilon(\beta) = 3\bar{\varepsilon} \cos^2 \beta \quad (8.32)$$

В случае облучения образца параллельным лучом неполяризованного света, эффективные коэффициент поглощения нужно усреднить по всем возможным направлениям электрического вектора. Результат такого усреднения выражается формулой:

$$\varepsilon(\beta) = \frac{3}{2} \bar{\varepsilon} \sin^2 \beta \quad (8.33)$$

Угол β в этом случае отсчитывается от направления луча неполяризованного света.

Поскольку молекулы с различной ориентацией в пространстве будут поглощать свет и реагировать с различной скоростью, то для описания кинетики фотохимической реакции необходимо рассматривать эволюцию ориентационной функции распределения:

$$\rho(\beta) = \frac{\partial N}{\partial \beta} \quad (8.34)$$

Пусть исходное ориентационное распределение молекул равномерно, тогда:

$$\rho_0(\beta) = \frac{1}{2} \sin \beta \quad (8.35)$$

Для процесса реакции тогда можно записать кинетическое уравнение:

$$\frac{d[\rho(\beta)]}{d\tau} = -\varepsilon'(\beta)\rho(\beta) \quad (8.36)$$

В этом уравнении использованы безразмерные величины $\varepsilon'(\beta) = \frac{\varepsilon(\beta)}{\bar{\varepsilon}}$

и $\tau = \frac{2.303 I_0 \phi \bar{\varepsilon}}{V} t$.

Решением этого уравнения является:

$$\rho(\beta) = \frac{\sin \beta}{2} \exp[-\varepsilon'(\beta)\tau] \quad (8.37)$$

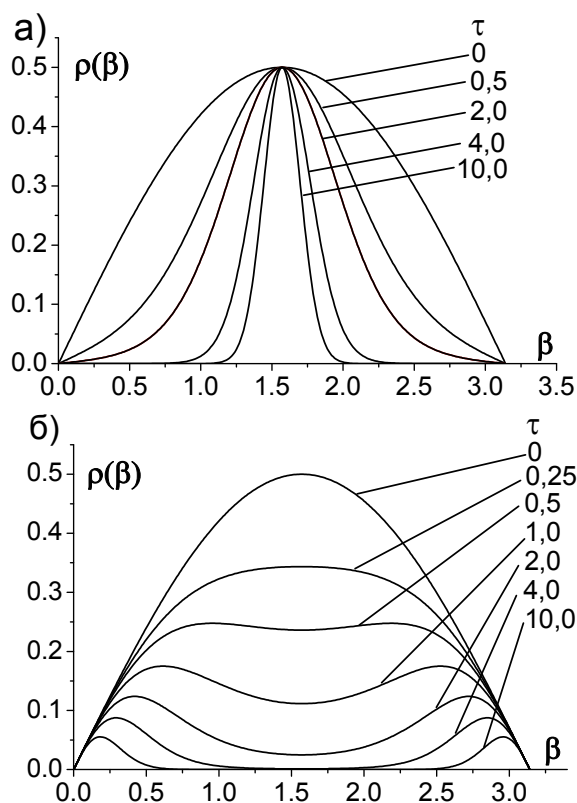


Рис. 8.4 Эволюция ориентационной функции распределения в ходе фотохимического превращения молекул, поглощающих свет в одном направлении под действием (а) поляризованного света ($\varepsilon'(\beta) = 3 \cos^2 \beta$); (б) неполяризованного света ($\varepsilon'(\beta) = \frac{3}{2} \sin^2 \beta$).

Это решение описывает эволюцию ориентационной функции распределения молекул исходного вещества в ходе процесса фотоселекции, приведенную на рисунке 8.4а для случая облучения плоскополяризованным светом. В случае неполяризованного света функция ориентационного распределения молекул относительно направления луча света показана на рисунке 8.4б.

Из решения уравнения (8.37) можно получить описание кинетики реакции:

$$N(\tau) = N_0 \int_0^{\pi} \rho_0 \exp[-\varepsilon'(\beta)\tau] d\beta, \quad (8.38)$$

которое сводится к интегралу вероятности:

– при облучении поляризованным светом

$$N(\tau) = N_0 \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\text{erf}[\sqrt{3}\tau]}{\sqrt{3}\tau} \quad (8.39)$$

– при облучении неполяризованным светом

$$N(\tau) = N_0 \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-\frac{3}{2}\tau} \frac{\text{erf}[\sqrt{\frac{3}{2}}\tau]}{\sqrt{\frac{3}{2}}\tau} \quad (8.40)$$

где $\text{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$

Кинетика реакции, рассчитанная по этим формулам для случая поляризованного света, представлена на рисунке 8.5а

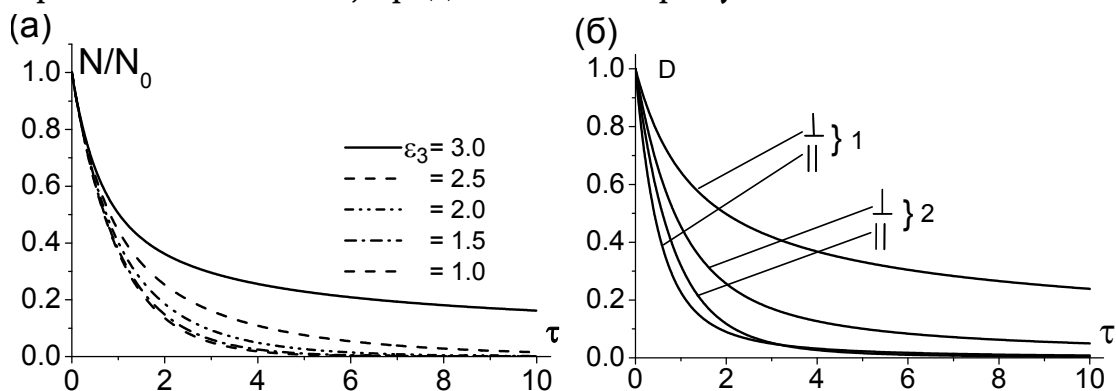


Рис. 8.5. (а) Кинетика фотохимической реакции в условиях фотоселекции. (б) Кинетические кривые изменения оптической плотности D_{\perp} и D_{\parallel} , в случаях, когда фотолизирующий свет линейно поляризован, уравнение (8.39) (1) и неполяризован, уравнение (8.40) (2), $\varepsilon_3 = 3$.

Очевидно, что в ходе такой фотохимической реакции в образце остаются молекулы вещества, которые ориентированы неудачно для поглощения света. Таким образом, облученный образец представляет собой анизотропную среду с частично ориентированными молекулами красителя, т.е. становится дихроичным. Для описания наведенной светом оптической анизотропии образца можно использовать следующие формулы, полученные на основании решения уравнений эволюции ориентационного распределения (8.37):

$$D_{\parallel} = D_0 \int_0^{\pi} \varepsilon'_{\parallel}(\beta) \frac{\sin \beta}{2} \exp[-\varepsilon'_{\parallel}(\beta)\tau] d\beta$$

$$D_{\perp} = D_0 \int_0^{\pi} \varepsilon'_{\perp}(\beta) \frac{\sin \beta}{2} \exp[-\varepsilon'_{\perp}(\beta)\tau] d\beta$$
(8.41)

Кинетика изменения оптической плотности образца в параллельной и перпендикулярной конфигурациях зондирующего луча показана на рисунке 8.5б.

Заметим, что до сих пор мы рассматривали ориентационное распределение $\rho(\beta)$ только для молекул реагента. В принципе, можно рассмотреть ориентированность продукта фотохимической реакции. При этом нужно учесть, что в ходе реакции направление главной оси поглощения молекулы изменяется.

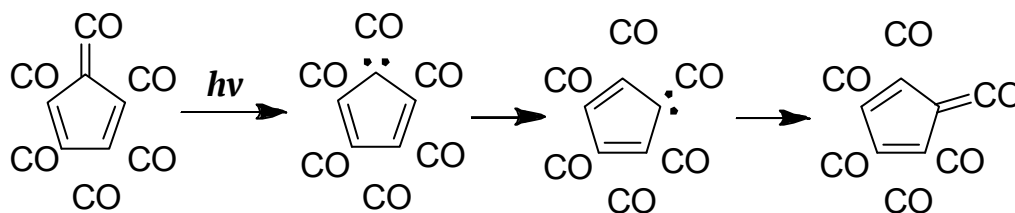
8.5. Фотоориентация

Другой механизм получения анизотропных образцов под действием света носит название процесса фотоориентации. Этот процесс происходит, если концентрация поглощающих свет молекул не изменяется, однако молекулы, поглотившие фотон, изменяют свою ориентацию в пространстве. Стимулированная светом вращательная подвижность приводит к тому, что молекулы с дипольным моментом перехода близким по направлению к направлению электрического вектора света испытывают вращательные движения, и их число уменьшается, а число молекул с дипольным моментом, направленным перпендикулярно электрической компоненте световой волны, увеличивается. Таким образом, под действием света происходит ориентационное упорядочение поглощающих молекул.

Рассматривается несколько механизмов процесса фотоориентации. Исторически первым был предложен механизм стимулированной светом броуновской вращательной диффузии. Этот

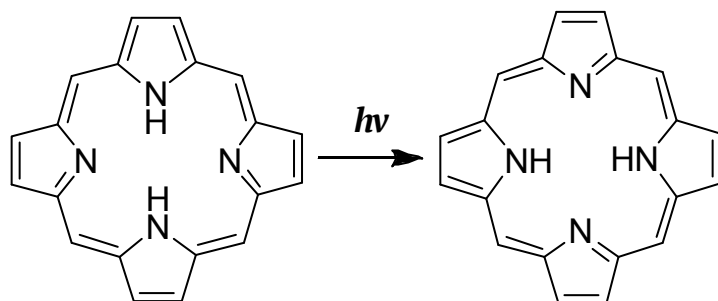
механизм может реализоваться, если энергия поглощенного фотона или хотя бы ее часть, диссипируя в среде, на некоторое время увеличивает температуру среды вблизи поглотившей свет частицы и, таким образом, увеличивает ее вращательную подвижность. Процесс фотоориентации, протекающий по этому механизму, экспериментально наблюдается очень редко.

Другим механизмом, который вызывает процесс фотоориентации, является фотостимулированное псевдовращение молекул. Известны несколько примеров фотохимической перестройки поглотившего свет центра, которая приводит к образованию того же центра в другой пространственной ориентации. Так, в ходе фотохимического распада циклопентаденилиденкетена в низкотемпературной матрице оксида углерода образуется соответствующий карбен, который может изменить свою ориентацию в пространстве либо посредством вращения в клетке матрицы, либо по механизму переноса атома водорода с одного углеродного центра на другой. Реагируя с молекулой матрицы, карбен воспроизводит исходное соединение в одной из пяти возможных ориентаций:



Многочисленное повторение таких фотохимических актов приводит к тому, что в ходе облучения в образце накапливаются такие ориентации молекул, поглощение которых минимально.

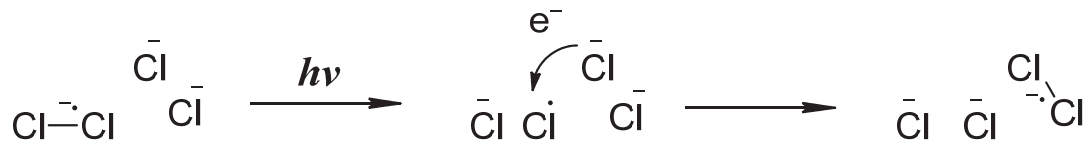
Стимулированное светом псевдовращение по механизму внутримолекулярного переноса протонов зафиксировано для различных порфиринов:



В этом случае поворот дипольного момента перехода молекулы вызван переходом между двумя возможными изомерными структурами,

которые являются химически неразличимыми. Оптическая плотность при длительном облучении должна достигать в этом случае величины $D_{\parallel}^{\infty} / D_0 = 1/2$.

Еще одним примером фотостимулированного псевдповращения являются процессы фотомиграции радикальных дефектов в щелочногалогенидных кристаллах, а также в низкотемпературных стеклах, содержащих значительные концентрации галогенид-ионов. В этих системах под действием света или проникающей радиации образуются радикальные дефекты, которые представляют собой анион-радикалы $\text{Hal}_2^{\cdot-}$. Под действием света такие дефекты способны к перемещениям, протекающим по механизму переноса электрона.



Стимулированное светом перемещение анион-радикалов $\text{Hal}_2^{\cdot-}$ сопряжено с изменением их ориентации в пространстве. В связи с этим в таких системах наблюдается эффективный процесс фотоориентации. Отличие этого примера от предыдущего заключается в том, что набор возможных ориентаций анион-радикалов $\text{Hal}_2^{\cdot-}$ определяется структурой матрицы. В щелочно-галогенидных кристаллах имеется шесть возможных ориентаций анион-радикала, расположенных по диагоналям граней кубической ячейки кристалла. В стеклообразных галогенид-содержащих средах (ZnCl_2 , ZnBr_2 , замороженные стеклообразные растворы HCl , LiCl , LiBr , LiI и т. п.) анион-радикалы под действием света изменяют свою ориентацию на любую другую, то есть поворачиваются на произвольный угол. В этом частном случае процесс фотоориентации описывается простым кинетическим уравнением:

$$\frac{d[\rho(\beta)]}{d\tau} = -\varepsilon'_{\parallel}(\beta)\rho(\beta) + \frac{\sin\beta}{2} \int_0^{\pi} \varepsilon'_{\parallel}(\beta')\rho(\beta')d\beta' \quad (8.42)$$

где $\rho(\beta)$ - ориентационная функция распределения; $\varepsilon'_{\parallel}(\beta)$ - безразмерный эффективный коэффициент оптического поглощения; τ - безразмерное время облучения, в которое входит квантовый выход элементарного перемещения частицы $\text{Hal}_2^{\cdot-}$.

Первый член в правой части уравнения (8.42) описывает убыль частиц с данной ориентацией β при поглощении света и изменении ориентации. Второй член учитывает то, что любая поглотившая свет частица может попасть в подансамбль с данной ориентацией β . Вероятность попадания в этот подансамбль описывается случайным распределением $\rho_0(\beta) = \frac{1}{2} \sin \beta$.

Эволюция ориентационной функции распределения в ходе фотоориентации, протекающей по механизму некоррелированных скачков может быть рассчитана численным решением уравнения (8.42). Результаты такого расчета для случая неполяризованного облучения приведены на рисунке 8.6. Из рисунка видно, что в ходе облучения число частиц с дипольным моментом перехода, параллельным направлению луча света растет, а число частиц с дипольным моментом перехода перпендикулярным направлению света и, таким образом, параллельным его электрическому вектору уменьшается.

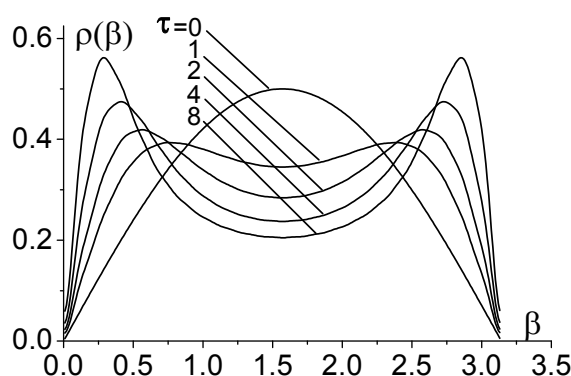


Рис. 8.6. Изменение ориентационной функции распределения в ходе фотоориентации под действием неполяризованного света молекул, поглощающих свет в одном направлении.

В эксперименте процесс фотоориентации может быть зафиксирован как появление индуцированного светом дихроизма (Рис. 8.7).

Следует отметить, что описанные выше механизмы фотоориентации приводят к относительно небольшим величинам фотоиндуцированного дихроизма. При прекращении облучения анизотропия уменьшается до нуля. Этот процесс происходит с характерным временем, равным времени вращательной корреляции молекул. Другой характер фотоориентации наблюдается в жидкокристаллических полимерах, содержащих азобензольные

хромофоры. В этом случае облучение светом приводит к более высокой величине дихроизма, и фотоиндуцированная анизотропия оказывается устойчивой в течение длительного времени. В настоящее время процесс фотоориентации в этих материалах активно внедряют для устройств оптической записи информации. Механизм фотоориентации в этом случае связан со структурной перестройкой облучаемого материала, он будет обсужден в конце этой главы.

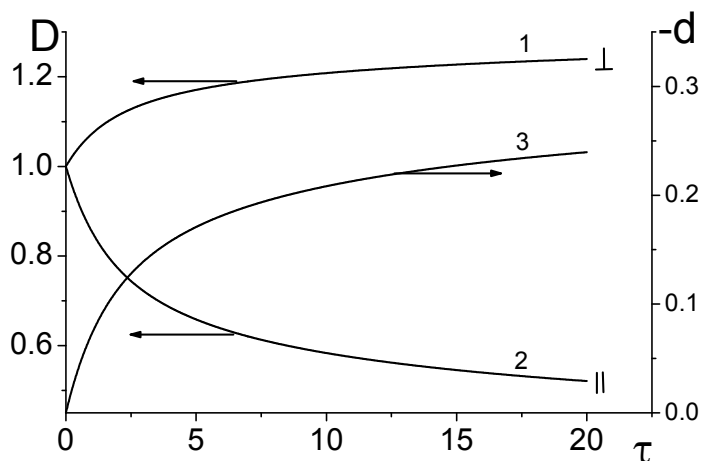
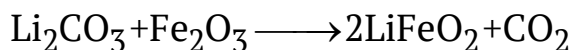
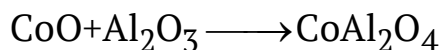


Рис. 8.7 Изменение оптической плотности (1 – D_{\perp} и 2 – D_{\parallel}) и линейного дихроизма (3, $d = (D_{\parallel} - D_{\perp}) / (D_{\parallel} + 2D_{\perp})$) в ходе фотоориентации под действием поляризованного света молекул, поглощающих свет в одном направлении.

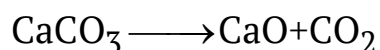
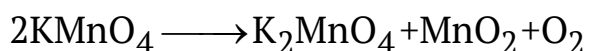
8.6. Кинетика топохимических реакций

До сих пор мы преимущественно рассматривали реакции, в которых в качестве реагентов выступали примесные молекулы в твердых веществах, в основном, стеклообразных. К ним относятся, например, фотопревращения красителей в полимерах, реакции в замороженных растворах и другие. Особенности кинетики этих реакций, как уже было отмечено, связаны с малой трансляционной и вращательной подвижностью молекул, а также со структурной неравновесностью и неоднородностью реакционных центров. Однако в рассмотренных случаях мы все еще имели дело с реакциями отдельных молекул, для которых можно было оперировать кинетическими уравнениями для концентраций (то есть числа молекул в единице объема).

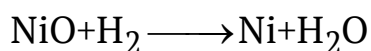
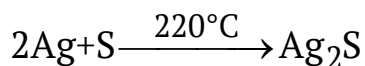
Совершенно иная ситуация наблюдается для реакций, в которых реагенты и продукты представляют собой вещества, находящиеся в разных фазовых состояниях. К примерам таких реакций относятся – реакции между несколькими твердыми веществами, например:



– термическое разложение кристаллических веществ с выделением газов



– реакции твердых веществ с жидкостями и газами



и другие. Описанные примеры относят к гетерогенным реакциям. При описании таких реакций становится бессмысленным говорить о концентрациях веществ, так как внутри каждой твердой фазы концентрация оказывается постоянной (исключение составляют нестехиометрические фазы и твердые растворы), и о степени протекания реакции нужно судить по относительному объему прореагировавшей и непрореагировавшей фаз. Для количественного описания кинетики гетерогенных реакций принято использовать степень превращения η , усредненную по всему образцу, а в качестве меры скорости реакции используют величину $\frac{d\eta}{dt}$.

Поскольку, как уже было сказано, в гетерогенных реакциях реагенты и продукты находятся в разных фазовых состояниях, реакция оказывается локализованной на границе раздела фаз. Такие реакции принято называть *топохимическими*. Схема протекания такой реакции показана на рисунке 8.8.

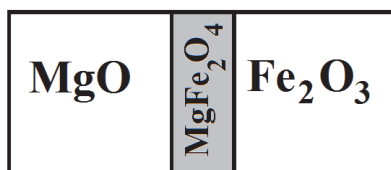


Рис. 8.8. Реакция на поверхности контакта двух монокристаллов с образованием кристаллического продукта реакции.

В этом примере реакция локализована на поверхности границы раздела двух реагирующих фаз. В показанном простом случае кинетические закономерности протекания реакции нетрудно предсказать. Действительно, для появления дополнительных порций продукта реакции реагенты должны продиффундировать через слой уже образовавшегося продукта. Известно, что диффузия на расстояние l занимает характерное время порядка l^2 / D , где D - коэффициент диффузии. В таком случае кинетика реакции должна подчиняться выражению $\eta(t) \sim Sl = S\sqrt{Dt}$, где S - площадь контакта кристаллов реагентов. Простота этого решения связана с предположением о диффузионной лимитирующей стадии процесса и простотой локализации реакции в этом примере. В большинстве реальных реакций процесс характеризуется более сложной и разнообразной локализацией. Поскольку кристаллические вещества имеют ярко выраженную анизотропию свойств, скорость реакции на различных гранях кристалла может существенно различаться. Известны примеры, когда топохимическая реакция протекает только на одной из граней кристалла. Другим осложнением является несплошная, а очаговая локализация реакции на заданной грани кристалла. Эта ситуация характерна для реакций, которые протекают не в диффузионном, а в кинетическом режиме. В частности, такая ситуация возникает, если скорость реакции определяется наличием зародышей новой фазы.

Характерный вид кинетической кривой, наблюдаемый во многих топохимических реакциях, приведен на рис. 8.9. На этой кривой буквами отмечены разные стадии протекания реакции.

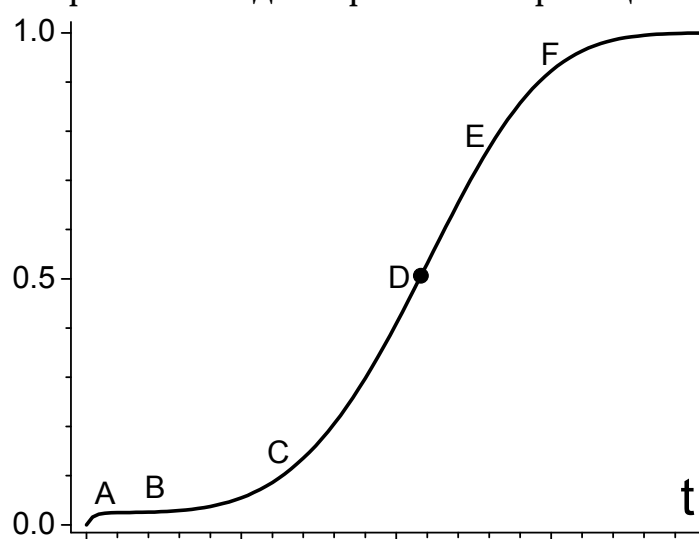


Рис. 8.9. Схематическое изображение характерной кинетической кривой топохимической реакции.

Стадия А, наблюдающаяся в начальный момент времени, соответствует реакции наиболее активных участков фазы реагента. Здесь протекает разложение примесей и участков метастабильных фаз. Часто за протеканием реакции наблюдают гравиметрическим методом, тогда изменение массы образца на начальном участке может быть связано с десорбцией адсорбированных газов и примесей. Стадия В соответствует периоду индукции реакции. На этом участке, связанном лишь с малым ростом степени превращения, происходит образование начальных зародышей образования фазы продуктов. На участке СD происходит ускорение реакции за счет роста образовавшихся зародышей. Наконец, на участке DEF, когда степень превращения уже значительна, растущие участки фазы продукта начинают сталкиваться, и скорость реакции уменьшается. Этот процесс проиллюстрирован на рисунке 8.10а, где изображено две растущие гранулы продукта реакции. В результате столкновения зародышей в ходе их роста образуется случайная мозаика из участков фазы продукта, проиллюстрированная на рисунке 8.10б.

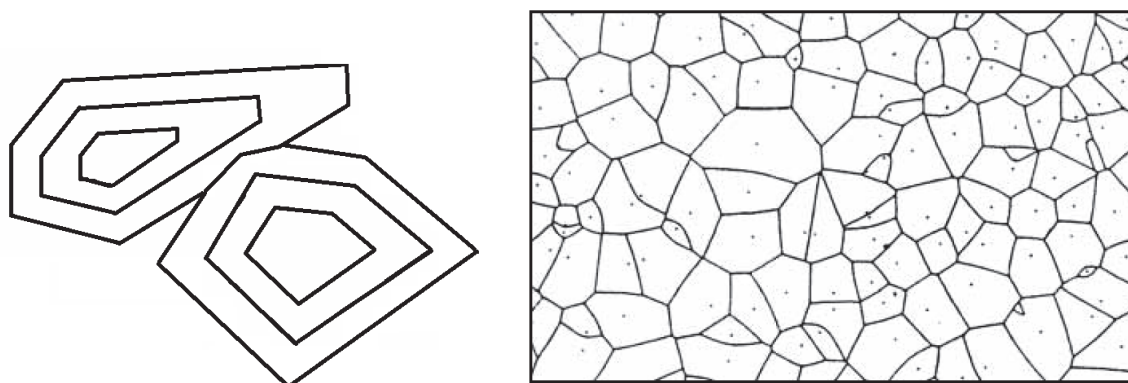


Рис. 8.10. (а) Столкновение двух растущих зародышей; (б) случайная мозаика, получающаяся после завершения реакции.

Кинетика процесса роста и столкновения случайно расположенных зародышей в ходе образования новой фазы впервые была рассмотрена А. Н. Колмогоровым на примере процесса кристаллизации стали. Кинетика роста новой фазы сильно зависит от того, происходит ли он на уже существующих зародышах, число которых не изменяется в ходе процесса, или же образование новых зародышей происходит постоянно, одновременно с ростом уже существующих.

Рассмотрим сначала первый случай – рост новой фазы на фиксированных зародышах. Например, такой случай реализуется для гетерогенного зародышеобразования, когда новая фаза растет на

структурных дефектах, примесях, частицах пыли и т. д. Для удобства рассмотрим двумерный случай. Будем предполагать, что рост новой фазы происходит равномерно во все стороны с постоянной скоростью. Тогда к моменту времени t каждый из зародышей образует круг из новой фазы радиусом vt , где v – скорость роста фазы (Рис. 8.11а). Утверждение о том, что в момент времени t заданная точка плоскости (открытая точка на рисунке 8.11б) не принадлежит новой фазе равносильно тому, что в круге радиусом vt с центром в этой выбранной точке нет ни одного зародыша.

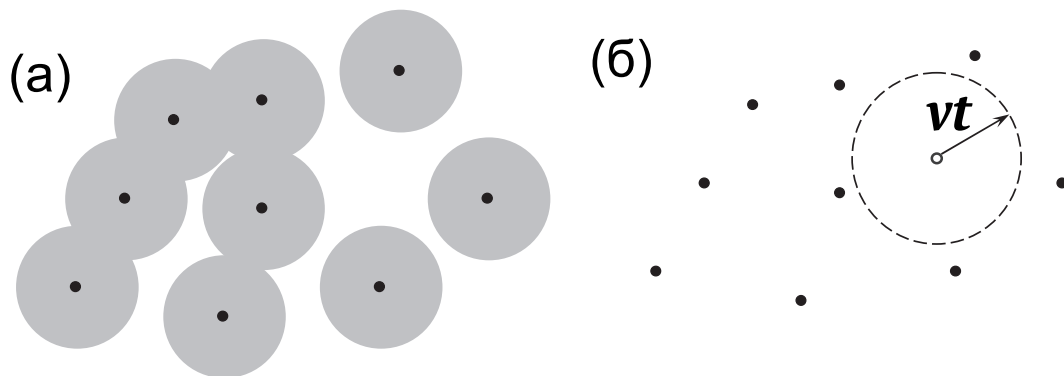


Рис. 8.11. Иллюстрация к выводу кинетики роста новой фазы из начального посева зародышей.

Случайное исходное расположение зародышей соответствует распределению Пуассона, поэтому вероятность отсутствия зародышей в круге радиусом vt равна $p_0 = \exp\left[-\lambda\pi(vt)^2\right]$, где λ – это среднее число зародышей на единицу площади. Следовательно, кинетика изменения степени превращения подчиняется уравнению

$$\eta(t) = 1 - \exp\left[-\lambda\pi v^2 \cdot t^2\right] \quad (8.43)$$

Очевидно, что в случае роста новой фазы из начального посева зародышей в трехмерном пространстве, кинетика изменения степени превращения имеет вид:

$$\eta(t) = 1 - \exp\left[-\frac{4}{3}\lambda\pi v^3 \cdot t^3\right], \quad (8.44)$$

где теперь λ – это среднее число зародышей в единице объема.

Рассмотрим теперь случай, в котором образование зародышей происходит непрерывно, во время роста новой фазы. Этот случай соответствует гомогенному зародышеобразованию, когда зародыши

образуются самопроизвольно как термодинамические флуктуации внутри фазы реагента. Начнем рассмотрение с одномерного случая, соответствующего проведению реакции в тонком капилляре. Точно так же, как в предыдущем случае, если в момент t_0 в реакционном пространстве образовался новый зародыш, то к моменту времени $t > t_0$ он вырастет в отрезок длиной $2v(t - t_0)$. Этот процесс проиллюстрирован на рис. 8.12, где горизонтальная ось соответствует пространственному измерению, а вертикальная ось – времени.

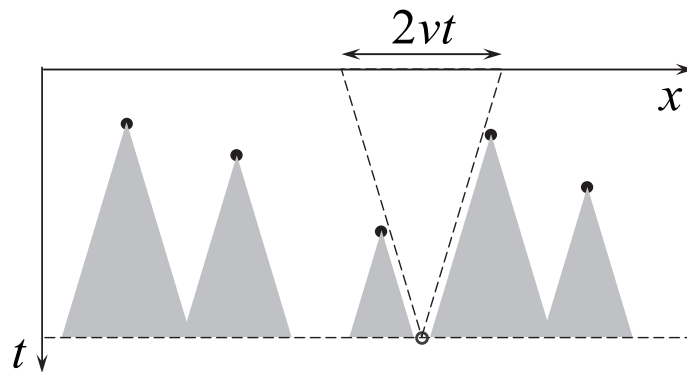


Рис. 8.12. Иллюстрация к выводу кинетики роста новой фазы из непрерывно образующихся зародышей.

Растущие зародыши в этом представлении выглядят как равнобедренные треугольники, с вершиной, соответствующей моменту зарождения зародыша. Вероятность того, что заданная точка (открытая точка на рисунке 8.12) к моменту времени t еще не принадлежит новой фазе, определяется вероятностью того, что в перевернутом треугольнике с основанием $2vt$ не оказалось ни одного зародыша. Следовательно, кинетика образования новой фазы в этом случае описывается уравнением

$$\eta(t) = 1 - \exp\left[-\lambda vt^2\right] \quad (8.45)$$

Рост новой фазы в пространствах большей размерности можно рассмотреть аналогичным образом. Результатом этого рассмотрения являются следующие уравнения:

$$\eta(t) = 1 - \exp\left[-\frac{\lambda}{3}\pi v^2 \cdot t^3\right] \text{ в двумерном случае}$$

$$\eta(t) = 1 - \exp\left[-\frac{\lambda}{3}\pi v^3 \cdot t^4\right] \text{ в трехмерном случае.}$$

Таким образом, если скорость топохимической реакции определяется образованием и ростом зародышей новой фазы, она описывается кинетическим уравнением вида

$$\eta(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (8.46)$$

где константа k зависит от скоростей зарождения и роста зародышей, а показатель n определяется механизмом зародышеобразования и размерностью реакционного пространства. Выражение (8.46) независимо было получено независимо Джонсоном и Мейлем и послужило толчком к серии работ Авраами. В настоящее время в кинетике топохимических реакций эта формула чаще всего называется формулой Авраами-Ерофеева. Кинетика, описываемая уравнением (8.46) для разных показателей степени, представлена на рисунке 8.13. Видно, что при $n > 1$ она имеет S-образную форму, то есть характеризуется наличием периода индукции.

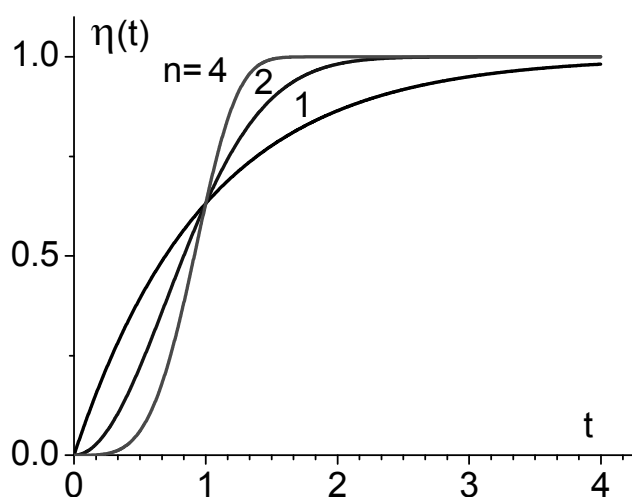


Рис. 8.13. Кинетика топохимической реакции, смоделированная в соответствии с уравнением (8.46) для значений $k=1$, $n=1, 2, 4$.

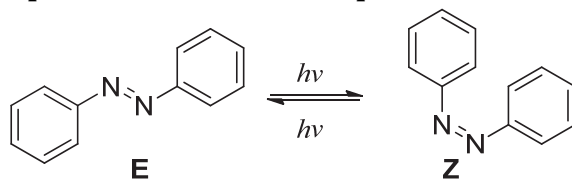
Напомним, что при получении этих выражений использовался ряд упрощающих предположений. В частности:

- все зародыши имеют одинаковую форму (в приведенном выше рассмотрении – сферическую);
- линейная скорость роста зародыша не зависит от ориентации зародыша и времени его возникновения; для всех зародышей в данный момент времени скорость роста одинакова;
- процесс образования зародышей описывается вероятностным распределением Пуассона, то есть как независимые случайные события.

Далеко не все гетерогенные топохимические реакции подчиняются уравнению Авраами. В связи с этим существует множество других кинетических уравнений, которые выводятся либо в других упрощающих предположениях, либо получаются с использованием эмпирически вводимых подгоночных параметров. Проблема построения количественной теории кинетики гетерогенных химических реакций осложнена тем, что скорость этих реакций зависит от большого количества структурных и динамических факторов (от морфологии фазы реагентов и продуктов, размера и формы реагирующих частиц, коэффициентов диффузии, наличия примесей и дефектов и т. п.). При этом только лишь кинетических данных (усредненных по образцу степеней превращения) оказывается недостаточно для выяснения закономерностей протекания реакций. Для построения теории скоростей твердофазных процессов необходимо дополнять кинетические измерения подробной структурной характеристикой материалов в ходе протекания реакций.

8.7. Фотоориентация азобензолсодержащих кристаллов и жидких кристаллов

До сих пор мы рассматривали либо реакции, которые протекают с участием отдельных молекул в толще реагирующей фазы (например, примесных молекул в полимерах, или веществ в замороженных растворах), либо топохимические реакции твердых кристаллических веществ, локализованные на поверхности раздела фаз. В некоторых случаях наблюдается смешанная ситуация, когда химическая реакция, протекающая в объеме фазы реагента, приводит к фазовым превращениям на границах раздела. Приведем пример такой ситуации. Рассмотрим пленку жидкокристаллического полимера, содержащую химически связанные азобензольные красители в боковых группах. Свежеприготовленная пленка является поликристаллической, то есть состоит из микроскопических ориентированных участков («доменов»), имеющих случайные ориентации. Под действием света азобензольный фрагмент вступает в реакцию Z-E изомеризации:



Поскольку реакция является обратимой, и свет поглощается обоими изомерами, при облучении светом устанавливается фотостационарное

состояние, соответствующее одинаковым скоростям $E \rightarrow Z$ и $Z \rightarrow E$ изомеризации. Мольная доля Z-изомера в смеси определяется выражением:

$$x_Z = \frac{\varepsilon_E \varphi_{EZ}}{\varepsilon_E \varphi_{EZ} + \varepsilon_Z \varphi_{ZE}}, \quad (8.47)$$

где ε_E и ε_Z – коэффициенты экстинкции изомеров, а φ_{EZ} и φ_{ZE} – квантовые выходы $E \rightarrow Z$ и $Z \rightarrow E$ изомеризации. В каждом ориентированном домене существует равновесное ориентационное распределение молекул, определяемое направлением оси директора (главной оси ориентации) этого домена. Коэффициент поглощения каждого из изомеров зависит от ориентации домена относительно поляризации света. В простейшем случае одноосной симметрии жидкокристаллического полимера, эта зависимость описывается выражением

$$\varepsilon(\theta) = \bar{\varepsilon} \cdot \left[1 + \sigma \cdot (3 \cos^2 \theta - 1) \right], \quad (8.48)$$

где θ – угол между главной осью домена и электрическим вектором света, а σ – коэффициент, принимающий значение от -0.5 до 1.0 , который характеризует степень ориентационной упорядоченности данного изомера и его оптическую анизотропию. Для изомеров азобензола $\sigma_E \gg \sigma_Z$, поэтому

$$x_Z \approx 1 - \frac{\bar{\varepsilon}_Z \varphi_{ZE}}{3 \bar{\varepsilon}_E \sigma_E \varphi_{EZ} \cdot \cos^2 \theta + \bar{\varepsilon}_Z \varphi_{ZE} + \bar{\varepsilon}_E \varphi_{EZ} (1 - \sigma_E)} \quad (8.49)$$

Из выражения (8.49) ясно, что фотостационарная концентрация Z-азобензольных фрагментов максимальна в тех доменах, которые ориентированы параллельно электрическому вектору поляризации облучающего света. Следовательно, при облучении, домены с разными ориентациями будут иметь разный химический состав. Эта ситуация проиллюстрирована на рисунке 8.14. Здесь схематически изображены три типа молекулярных фрагментов, содержащихся в материале: E- и Z-азобензольный, а также нефоточувствительные молекулярные фрагменты, ответственные за образование жидкокристаллической фазы в материале.



Рис. 8.14. Схематическая иллюстрация механизма фотоориентации азобензолсодержащего жидкокристаллического полимера.

Разница химических потенциалов E- и Z-изомеров азобензола в жидкокристаллическом полимере приводит к тому, что соседние домены разной ориентации, имеющие различный состав, имеют разную свободную энергию. Домены, ориентированные параллельно электрическому вектору поляризации света, содержат большую концентрацию Z-азобензольных фрагментов и имеют более высокую свободную энергию, чем домены перпендикулярной ориентации. Вследствие этого начинается процесс фотоиндуцированной перекристаллизации, в ходе которого менее устойчивые

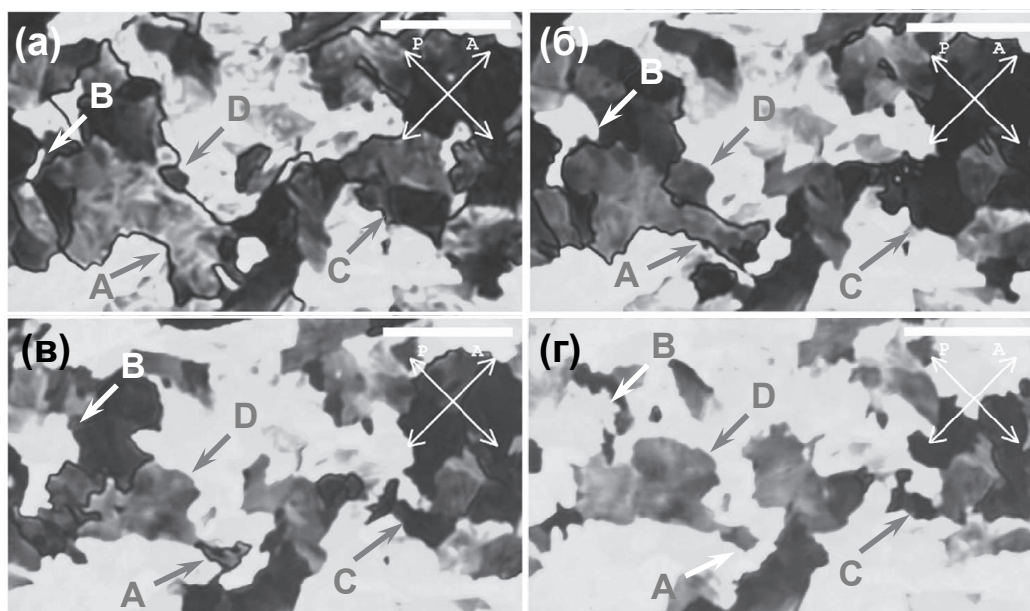


Рис. 8.15. Микроскопические фотографии жидкокристаллического материала, сделанные в последовательные моменты облучения поляризованным светом. Красными стрелками показаны уменьшающиеся (A, C) и увеличивающиеся (B, D) домены.

параллельные домены уменьшаются в размерах, а более стабильные перпендикулярные увеличиваются. На рис 8.14 этот процесс показан как сдвиг пунктирной линии, обозначающей границу доменов. Таким образом, появляется преимущественное упорядочение материала в направлении, перпендикулярном поляризации облучающего света. Этот процесс можно наблюдать экспериментально при помощи оптического микроскопа (Рис. 8.15).

Таким образом, фотоизомеризация в поликристаллическом материале, протекающая в условиях анизотропного поглощения света, приводит к фотоориентации материала.

В заключение, можно сделать следующие выводы о химических реакциях в твердых веществах.

1. Кинетика химических реакций в твердых телах определяется не только химической природой протекающих реакций, но и структурными особенностями реакционной среды.

2. Часто наблюдаемой особенностью реакций в твердом теле является существование распределения реагирующих частиц по кинетическим характеристикам: константам скорости и энергиям активации. Это распределение вызвано структурной неоднородностью этих материалов на микроскопическом (неоднородность молекулярного окружения, ориентационная разупорядоченность реагирующих молекул) и макроскопическом (поликристалличность материалов, неоднородность поглощения света в фотохимических реакциях) уровнях. В случае, если процесс восстановления равновесных распределений молекул по кинетическим параметрам протекает с характерными временами, большими или сравнимыми с временами химических реакций, эволюцию таких распределений необходимо рассматривать в явном виде.

3. Часто химические реакции в твердых телах сопровождаются фазовыми превращениями. Это приводит к локализации химического процесса вблизи межфазных границ и к зависимости кинетики реакции от геометрических характеристик реакционного пространства. При построении кинетических моделей таких реакций необходимо в явном виде учитывать процессы зародышеобразования и роста новой фазы.

В целом, кинетика химических превращений, протекающих в твердых телах, является наименее изученной частью химической кинетики, и можно надеяться, что в будущем в этом направлении будут получены новые интересные результаты и сделаны важные обобщения.

Литература

1. Я. С. Лебедев, Физикохимия элементарных реакций в твердых телах, в сб. Физическая химия. Современные проблемы, под ред. Я. М. Колотыркина, М.: Химия, 1985.
2. С. Н. Bamford, С. F. N. Tipper (Eds.), Comprehensive Chemical Kinetics v. 22. Reactions in the Solid State. Elsevier, 1980.
3. А. И. Коробов. Реакции кристаллов: взаимосвязь кинетики и механизма. Віст. Харк. нац. унів. 2004, №626, Хімія, 11 (34), с. 116-154
4. А. Х. Воробьев, Фотоселекция и фотоориентация, в сб. Экспериментальные методы в химии высоких энергий, под ред. М. Я. Мельникова, М.: Изд-во Московского университета, 2009.

Воробьев Андрей Харлампьевич
Богданов Алексей Владимирович

**Кинетика нелинейных химических систем.
Учебное пособие**

Подписано в печать _____ года. Заказ № _____
Формат 60×90/16. Усл. печ. листов _____. Тираж _____ экз.
Отпечатано на ризографе в отделе оперативной печати и информации
Химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова