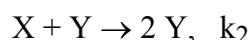
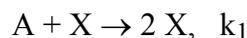


Кинетика колебательных химических реакций.

Схема Лотка - Вольтерра состоит из следующих стадий:



Предполагаем, что система открыта по веществам А и В, т.е. их концентрации остаются постоянными. Концентрации веществ X и Y заданы начальными X_0 и Y_0 .

В данном случае имеем систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{dX}{dt} = k_1 A X - k_2 X Y \quad \text{и} \quad \frac{dY}{dt} = k_2 X Y - k_3 B Y \quad (1).$$

Для такой системы возможны два стационарных состояния:

а) одно тривиальное решение: $X_{st} = 0, Y_{st} = 0$ и

б) $X_{st} = k_3 B / k_2$ и $Y_{st} = k_1 A / k_2$. (2)

Очевидно, что при $X_0 = X_{st}$ и $Y_0 = Y_{st}$ колебания наблюдаться не будут, и концентрации веществ X и Y остаются постоянными во времени.

Рассмотрим теперь поведение системы при малых отклонениях начальных концентраций веществ X и Y от стационарных по уравнениям (2) значений

$$X_0 = X_{st} + x \quad \text{и} \quad Y_0 = Y_{st} + y, \quad \text{причем} \quad |x / X_{st}| \ll 1 \quad \text{и} \quad |y / Y_{st}| \ll 1.$$

Приемы анализа такой системы дифференциальных уравнений и получающихся известны. Решение системы (1) находим в виде:

$$X(t) = X_0 + x e^{\omega t} \quad \text{и} \quad Y(t) = Y_0 + y e^{\omega t}. \quad (3)$$

Подставим эти выражения в систему (1). Преобразуя правую часть с учетом соотношений (2) и пренебрегая членом, содержащим произведение $x y$, взяв производную в левой части уравнений, получим

$$\omega dx + k_3 B dy = 0 \quad \text{и} \quad -k_1 A dx + \omega dy = 0. \quad (4)$$

Решение существует при $\omega^2 + k_1 k_3 A B = 0$, т.е. $\omega^2 = -k_1 k_3 A B$ и $\omega = \pm i (k_1 k_3 A B)^{1/2}$. По теореме Эйлера $e^{i\omega t} = \cos \varphi t + i \sin \varphi t$, т.е. система совершает незатухающие колебания по X и Y с частотой φ , что соответствует постоянному периоду колебаний τ .

$$\tau = 2\pi / (k_1 k_3 A B)^{1/2}. \quad (5)$$

Решение имеет вид: $X = -y (k_3 B / k_1 A)^{1/2} \sin \varphi t + x \cos \varphi t + k_3 B / k_2$ и

$$Y = y \cos \varphi t + x (k_1 A / k_3 B)^{1/2} \sin \varphi t + k_1 A / k_2.$$

Другой способ:

Для зависимости текущей концентрации X от времени после подстановки текущих концентраций X и Y получим

$$\begin{aligned} \frac{d[X]}{dt} &= k_1[A] \left(\frac{k_3[B]}{k_2} + x \right) - k_2 \left(\frac{k_3[B]}{k_2} + x \right) \left(\frac{k_1[A]}{k_2} + y \right) = \\ &= \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2} + k_1 [A] x - \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2} - k_1 [A] x - k_3 [B] y - k_2 x \cdot y \quad \text{или} \quad \frac{dx}{dt} = -k_3 [B] y. \end{aligned}$$

Здесь пренебрегаем членом, содержащим произведение двух малых величин x и y .

Аналогично для промежуточного вещества Y :

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= k_2 \left(\frac{k_3[B]}{k_2} + x \right) \left(\frac{k_1[A]}{k_2} + y \right) - k_3 [B] \left(\frac{k_1[A]}{k_2} + y \right) = \\ &= \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2} + k_1 [A] x + k_3 [B] y + k_2 x \cdot y - \frac{k_1 k_3 [A][B]}{k_2} - k_3 [B] y = k_1 [A] x \end{aligned}$$

Дифференцируем y второй раз по t :

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = k_1 [A] \frac{dx}{dt} = -k_1 k_3 [A][B] y.$$

Получили уравнение вида $\frac{d^2 y}{dt^2} + \lambda y = 0$, где $\lambda = k_1 k_3 [A][B] > 0$,

(уравнение маятника на пружине), решение которого при $\lambda > 0$ имеет вид

$$y = C_1 \cos(t\sqrt{\lambda}) + C_2 \sin(t\sqrt{\lambda}).$$

Постоянные C_1 и C_2 находим из граничного условия: при $t = 0$ $x = x_0$ и $y = y_0$

и с учетом равенств $\sin(0) = 0$ и $\cos(0) = 1$.

Получаем, что при $t = 0$ постоянная $C_1 = y_0$. Затем найдем производную

$$\frac{dy}{dt} = \frac{\sqrt{\lambda} dy}{d(\sqrt{\lambda} t)} = \sqrt{\lambda} (-C_1 \sin(t\sqrt{\lambda}) + C_2 \cos(t\sqrt{\lambda})) = k_1 [A] x.$$

При $t = 0$ получим $k_1[A]x_0 = \sqrt{\lambda} C_2$ и $C_2 = \frac{k_1[A]x_0}{\sqrt{\lambda}} = x_0 \frac{k_1[A]}{\sqrt{k_1 k_3[A][B]}} = x_0 \sqrt{\frac{k_1[A]}{k_3[B]}}$.

(Если в схеме роль В выполняет А, то $C_2 = \frac{k_1[A]x_0}{\sqrt{\lambda}} = x_0 \frac{k_1[A]}{\sqrt{k_1 k_3[A]^2}} = x_0 \sqrt{\frac{k_1}{k_3}}$).

Тогда текущая концентрация

$$[Y] = \frac{k_1[A]}{k_2} + y_0 \cos(t\sqrt{k_1 k_3[A][B]}) + x_0 \sqrt{\frac{k_1[A]}{k_3[B]}} \sin(t\sqrt{k_1 k_3[A][B]}).$$

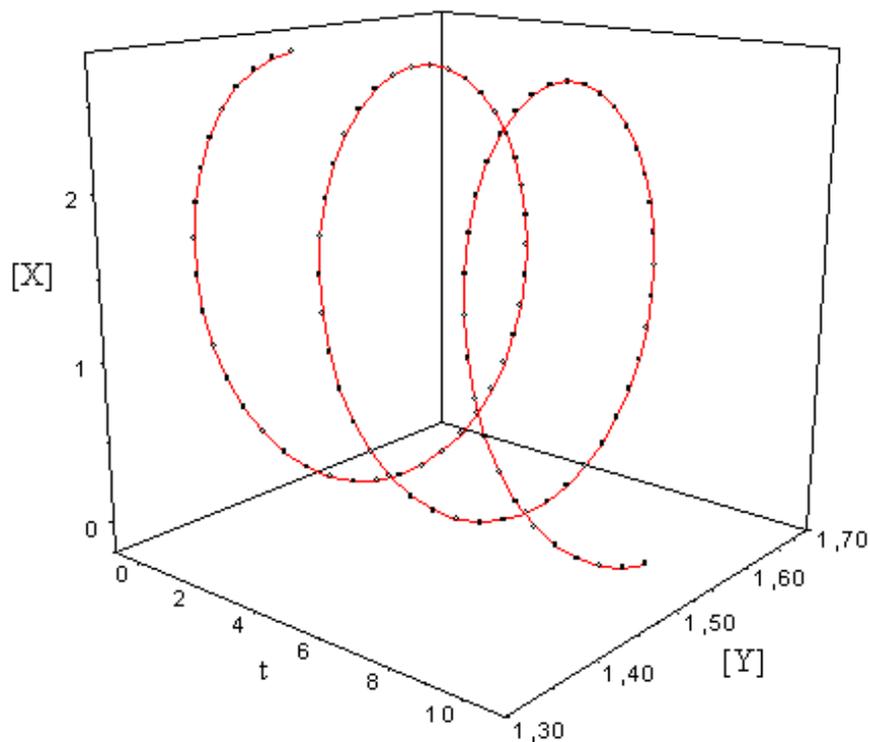
Первый член уравнения есть стационарная концентрация Y .

Зная $\frac{dy}{dt}$ из $\frac{dy}{dt} = k_1[A]x$ находим выражение для текущего значения X :

$$[X] = \frac{k_3[B]}{k_2} - y_0 \sqrt{\frac{k_3[B]}{k[A]}} \sin(t\sqrt{k_1 k_3[A][B]}) + x_0 \cos(t\sqrt{k_1 k_3[A][B]}),$$

где первый член

уравнения есть стационарная концентрация X .



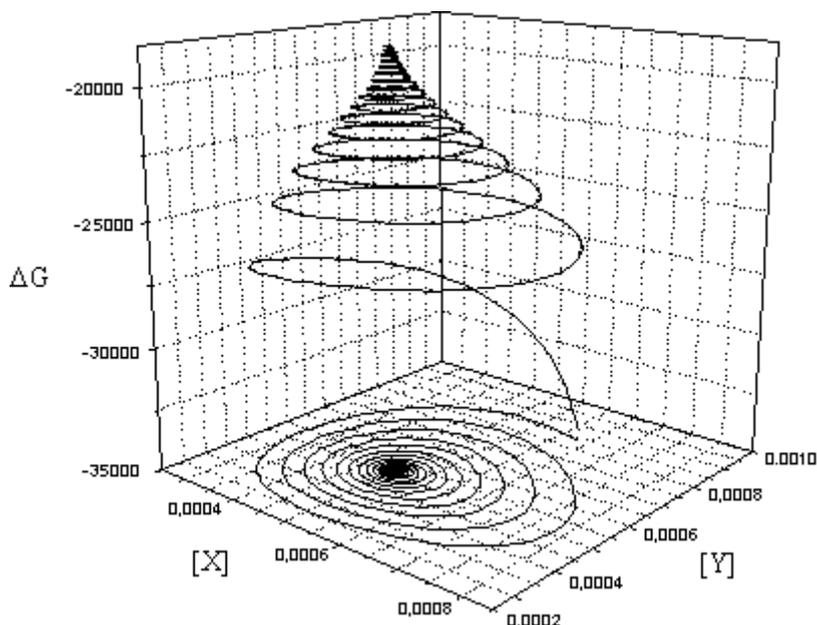
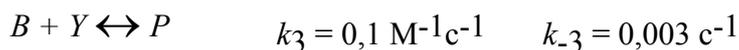
$$k_1 = 0,1 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$

$$k_{-1} = 0,3 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$



$$k_2 = 100 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$

$$k_{-2} = 3 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$$



Нахождение констант скорости по опытным данным

Систему (1) мы можем переписать в виде:

$$dX/dY = (k_1 AX - k_2 XY) / (k_2 XY - k_3 BY).$$

Это уравнение с разделяющимися переменными имеет решение:

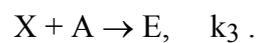
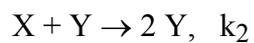
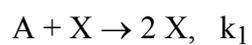
$$k_2 X - k_3 B \ln X = k_1 A \ln Y - k_2 Y + \text{const} \quad (6).$$

В координатах X, Y получаются замкнутые кривые, близкие к окружности.

Рассматривая два значения Y (X) при двух одинаковых значениях X (Y), можем получить два соотношения констант скорости. Таким образом, полученные уравнения 5 и 6 задают однозначную связь констант скорости стадий и, зная начальные концентрации веществ A и B, можно из зависимости концентраций X и Y от времени определить все параметры модели.

Аналогичный схеме Лотка - Вольтерра механизм был предложен Франк - Каменецким для окисления высших углеводов. При окислении углеводов в области холодного пламени (260-320° C) часто наблюдали холодное свечение. Объясняют это явление образованием возбужденных молекул формальдегида при рекомбинации метоксильных радикалов и их взаимодействии с радикалами HO и CH. Нередко протекание процесса приобретает колебательный характер. При окислении пропана при 300°С, давлении 300-500 мм.рт.ст. и соотношении C : H = 1 : 1 наблюдали до 8 вспышек .

Схема Франк-Каменецкого (кислорода много и его не включаем в схему):



В этой схеме A соответствует углеводороду, X и Y соответствующим пероксиду и альдегиду. Очевидно, что при условии постоянства концентрации вещества A (пренебрежение выгоранием углеводорода) решения будут иметь аналогичный схеме Лотка-Вольтерра вид при $B = A$ в третьем уравнении схемы (1).