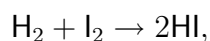


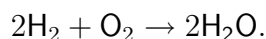
Глава 3

Системы с реагирующими веществами

Как правило, все газы, жидкости и другие тела – можно сказать, всё, что окружает нас, представляют смеси различных химических веществ. Многие вещества могут сосуществовать без взаимодействия. Воздух, например, является устойчивой смесью различных веществ в газообразной форме: кислорода, азота и другие составляющих. Но некоторые вещества не могут сосуществовать: при смеси таких веществ, происходит химическая реакция, в результате чего появляются новые вещества. Смесью водорода H_2 и йода I_2 не может существовать и преобразовывается в йодистый водород. Реакцию преобразования можно представить символическим уравнением



что означает, что молекула водорода и молекула йода соединяются вместе, чтобы образовать две молекулы йодистого водорода, так что состав смеси меняется в течение процесса химической реакции согласно вышеупомянутому правилу. Стрелка указывает, что химическая реакция необратима. Подобным же образом можно описать преобразование водорода и кислорода в воду



В природе постоянно происходят процессы преобразование веществ, примерами которых являются процессы гниения. Химические преобразования играют очень важную роль в процессе самоорганизации материи, особенно в проблеме происхождения и современной организации живых объектов.

Человек целенаправленно использует химические процессы, чтобы получить желаемые эффекты, выплавляя, например, металлы из руд. Существуют миллионы различных химических веществ в природе; миллионы веществ созданы искусственно.

3.1 Кинетика химических превращений

3.1.1 Описание реагирующих смесей

В общем случае, система, которую следует рассматривать, является смесью k веществ A_1, A_2, \dots, A_k , с различными произвольными числами молекул (числами молей)¹

$$N_1, N_2, \dots, N_k \quad (3.1)$$

Некоторые из реагирующих веществ могут поступать в систему из окружения.

Описание химической реакции начинается с так называемой *стехиометрической формулы*, которая в символическом виде показывает какие вещества реагируют и превращаются в другие вещества

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_k A_k = 0 \quad (3.2)$$

где A_i является символом вещества i , и ν_i - число молекул вещества i участвующих в реакции. Отрицательные значения чисел ν_i приписываются реагирующему веществу, тогда как положительные значения соответствуют продуктам реакции. Для описания сложных реакций записывают одновременно несколько стехиометрических соотношений.

При химическом преобразовании происходит уменьшение числа (и, соответственно, концентрации) молекул некоторых видов и увеличение числа (и, соответственно, концентрации) молекул других видов, причём развитие химических реакций во времени может быть описан системой дифференциальных уравнений

$$\frac{dN_i}{dt} = f_i(T, p, N_1, N_2, \dots, N_k), \quad i = 1, 2, \dots, k \quad (3.3)$$

¹Альтернативно могут быть заданы соответствующие весовые концентрации веществ

$$c_i = \frac{m_i}{V} N_i, \quad i = 1, 2, \dots, k$$

где m_i - масса молекулы i ; N_i - число молекул вещества i в объеме V .

Набор реагирующих веществ и вид функций на правой стороне уравнений определяется для каждой химической реакции эмпирически.

Начальные значения реагирующих веществ заданы. Конечное состояние системы реагирующих веществ зависит от того, взаимодействует ли система с окружением или остаётся изолированной. В последнем случае реакция заканчивается, когда система приходит в химическое равновесие со значениями чисел молекул

$$N_1^{(o)}, N_2^{(o)}, \dots, N_k^{(o)}$$

Отклонение значений концентраций веществ от их равновесных значений может служить мерой неравновесности системы, причём можно ввести величины, описывающие отклонение системы от равновесия

$$\xi_i = N_i - N_i^{(o)}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.4)$$

Стехиометрическая формула (3.2) верна как для равновесных, так и для неравновесных ситуаций и определяет соотношения между изменениями чисел молекул в течение процесса реакции: любые изменения должны удовлетворить условиям

$$\frac{\Delta N_1}{\nu_1} = \frac{\Delta N_2}{\nu_2} = \dots = \frac{\Delta N_k}{\nu_k} = \Delta \xi \quad (3.5)$$

где ξ - *степень полноты* химической реакции. Таким образом, величины (3.4) при наличии одной химической реакции различаются лишь постоянными численными множителями. Для системы с одной химической реакцией достаточно одной величины для характеристики неравновесности. В случае многих реакций, каждая из них характеризуется своей мерой неравновесности ξ_i .

Заметим, что кинетические уравнения можно записать теперь, вместо уравнений (3.3), в форме

$$\frac{d\xi_i}{dt} = f_i(T, p, \xi_1, \xi_2, \dots, \xi_r), \quad i = 1, 2, \dots, r \quad (3.6)$$

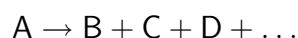
Число внутренних переменных равно числу реакций в системе, что, конечно меньше числа реагирующих веществ. Если вещества распределены по пространству неоднородно, необходимы также другие внутренние переменные - градиенты концентрации для того, чтобы описывать неравновесное состояние системы.

3.1.2 Простейшие примеры реакций

При обращении к механизму химических превращений, некоторые типы реакций могут быть выделены для особого рассмотрения (см., например, Эмануэль и Кнорре, 1969) и уравнения (3.3) могут быть конкретизированы.

Одномолекулярные реакции

Процесс разложения некоторого вещества A или процесс преобразования молекул вещества в молекулы других веществ может быть представлен символически как



Скорость превращения не зависит от количества продуктов разложения, так что разложение определенного вещества A может быть описано уравнением

$$\frac{dN_A}{dt} = -k_A(T, p) N_A,$$

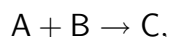
и концентрация вещества изменяется по закону

$$N_A(t) = N_A(0) \exp[-k_A(T, p) t].$$

Реакции этого типа классифицируются как химические реакции первого порядка.

Бимолекулярные реакции

В случае, когда рассматривают реакцию синтеза нового вещества из двух различных веществ, проходящей по схеме



можно представить, что возможность появления молекулы C связана с числом столкновения молекулы A с молекулой B , которое, очевидно, увеличивается с увеличением концентрации веществ, так что можно написать для изменения числа частиц следующие уравнения

$$\frac{dN_A}{dt} = -k_A(T, p) N_A N_B,$$

$$\frac{dN_B}{dt} = -k_B(T, p) N_A N_B,$$

$$\frac{dN_C}{dt} = k_C(T, p) N_A N_B$$

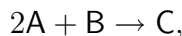
В силу стехиометрического соотношения, которое выполняется в каждый момент времени, все коэффициенты равны друг другу

$$k_A = k_B = k_C = k(T, p).$$

Реакции этого типа, когда правая сторона кинетического уравнения содержит концентрации в совместном втором порядке, классифицируются как химические реакции второго порядка.

Тримолекулярные реакции

Аналогичным образом, когда в реакции синтеза нового вещества участвуют три молекулы, например, согласно схеме



можно вообразить, что возможность появления молекулы C связана с числом столкновений двух молекул A с молекулой B , так что, согласно предыдущим предположениям, можно записать для изменения концентрации веществ

$$\frac{dN_A}{dt} = -2k(T, p) N_A^2 N_B,$$

$$\frac{dN_B}{dt} = -k(T, p) N_A^2 N_B,$$

$$\frac{dN_C}{dt} = k(T, p) N_A^2 N_B$$

Здесь уже принято во внимание стехиометрическое соотношение.

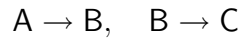
Реакции этого типа, когда правая сторона кинетического уравнения содержит совместно концентрации в третьей степени, классифицируются как химические реакции третьего порядка.

Сложные реакции

Подобным же способом можно было определить реакции более высоких порядков, например, реакции четвёртого порядка, протекающей по схеме



Однако, вероятность одновременного столкновения четырех и большего числа молекул является маленькой, и механизм такой реакции может быть другой. Реакция превращения может протекать в несколько стадий, например, вещество А преобразуется в вещество С с промежуточным веществом В



так что можно написать, по правилам для элементарных реакций, уравнения для изменения концентрации веществ

$$\begin{aligned} \frac{dN_A}{dt} &= -k_A(T, p) N_A, \\ \frac{dN_B}{dt} &= k_A(T, p) N_A - k_B(T, p) N_B, \\ \frac{dN_C}{dt} &= k_B(T, p) N_B \end{aligned}$$

Легко видеть, что скорость преобразования вещества А в вещество С зависит как от коэффициента k_A так и от коэффициента k_B . В простом случае, когда концентрация вещества А поддерживается постоянной, $N_A = N_A^0$, концентрация промежуточного вещества определяется как

$$N_B = \frac{k_A}{k_B} N_A^0$$

и концентрация вещества С увеличивается линейно.

Этот простой пример показывает нам трудности, возникающие при изучении механизмов химических реакций, которые связаны с возможным существованием промежуточных продуктов. Ситуация может оказаться довольно сложной, так что каждое химическое преобразование требует тщательного изучения. Объяснение механизма сложной реакции является трудным и хитроумным предприятием, и может привести к различным мнениям среди исследователей.

3.2 Термодинамика химических превращений

3.2.1 Энтропия реагирующей смеси

Установлению термодинамического описания систем с химическими реакциями мы в значительной мере обязаны Пригожину (Prigogine, 1961). Мы воспользуемся

здесь общим соотношением (1.14), то есть соотношением

$$T dS = \Delta Q - \sum_i \Xi_i \Delta\xi_i + \sum_{j=1}^K \mu_j \Delta N_j,$$

для того, чтобы определить изменение энтропии системы реагирующих веществ при внешних потоках тепла и веществ и изменении неравновесных параметров системы.

Рассмотрим ситуацию, когда реагирующие вещества находятся в замкнутом объёме, причём внешние потоки тепла и веществ отсутствуют. Возможное изменение энтропии связано с протеканием химической реакции, что определяется средним слагаемым в правой части записанного выше соотношения (1.14)

$$dS = -\frac{A}{T} \Delta\xi \quad (3.7)$$

Это соотношение записано для случая одной реакции, контролируемой внутренней переменной ξ , которая является степенью полноты химической реакции (см. определение 3.5), так что A является термодинамической силой. Мы можем также представить, что система меняется вследствие исчезновения и появления (через границу системы) молекул в системе, в силу чего, согласно последнему слагаемому в уравнении (1.14), изменение энтропии записывается как

$$dS = \frac{1}{T} \sum_{j=1}^k \mu_j \Delta N_j \quad (3.8)$$

где μ_j представляет химический потенциал вещества j в смеси, который, конечно, зависит от чисел молекул всех веществ в системе. Очевидно, выражения (3.7) и (3.8) представляют одну и ту же величину.

На основании соотношений (3.5), (3.7) и (3.8) записываем

$$dS = \frac{\Delta\xi}{T} \sum_{j=1}^k \mu_j \nu_j = -\frac{A}{T} \Delta\xi. \quad (3.9)$$

Термодинамическая сила A называется также *сродством* химической реакции. В равновесных ситуациях термодинамическая сила равна нулю, так что можно записать условие равновесия

$$A = - \sum_{j=1}^k \mu_j \nu_j = 0 \quad (3.10)$$

В неравновесных ситуациях, химические потенциалы различных веществ могут быть разложены по отношениям концентраций различных веществ около точки равновесия, так что в конечном счете получаем

$$A = -\Delta\xi \sum_{i,j=1}^k \frac{\partial\mu_j}{\partial N_i} \nu_i \nu_j + \dots \quad (3.11)$$

Формулы (3.9) - (3.11) определяют разложение энтропии около равновесного состояния

$$S = S_0 - \frac{\xi^2}{T} \sum_{i,j=1}^k \frac{\partial\mu_j}{\partial N_i} \nu_i \nu_j + \dots \quad (3.12)$$

Если одновременно протекают несколько независимых или же сопряжённых химических реакций, то обобщение записанных выше формул может быть выполнено непосредственно: изменение энтропии системы определяется как сумма выражений (3.9)

$$dS = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^r A_i \Delta\xi_i, \quad A_i = -\sum_{j=1}^k \mu_j^{(i)} \nu_j^{(i)} \quad (3.13)$$

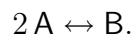
где A_i - *сродство* химической реакции с номером i . Термодинамический потенциал i -той реакции A_i зависит через числа молекул участвующих в реакциях веществ, вообще говоря, от степеней полноты всех реакций $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_r$, так что разложение энтропии вместо (3.12) приобретает вид

$$S = S_0 - \frac{1}{2T} S_{ij} \xi_i \xi_j + \dots \quad (3.14)$$

Матрица S_{ij} определяется конкретной ситуацией. Примеры можно найти в последующих разделах.

3.2.2 Пример: Протекаемый реактор

Как самый простой пример, можно рассмотреть реакцию ассоциации-диссоциации, которая может быть представлена символическим уравнением



Эта запись означает, что две молекулы вещества **A** (с массой m каждая) могут объединиться в одной молекуле вещества **B** (с массой $2m$), в то же

время молекула вещества В может распасться на две молекулы вещества А, так что изменения концентраций веществ связаны друг с другом

$$2 dN_A = -dN_B, \quad dc_A = -dc_B.$$

Каждое вещество в системе характеризуется химическим потенциалом, и условие равновесия, вследствие записанных выше соотношений, может быть представлено в виде

$$\mu_A(c_A, c_B) = \mu_B(c_A, c_B).$$

Это уравнение определяет равновесные концентрации веществ c_A^0 и c_B^0 , если, например, полная масса веществ задана. Чтобы рассматривать приближение к равновесному состоянию, нужно обратиться к уравнениям химической кинетики. Мы можем вообразить, что в реактор поступает поток J вещества А, который преобразуется в вещество В, в то время как вещество В постоянно выходит из реактора, так что уравнения для концентраций веществ, по правилам химической кинетики могут быть написаны как

$$\begin{aligned} \frac{dc_A}{dt} &= J - \kappa_{[A \rightarrow B]} c_A^2 + \kappa_{[B \rightarrow A]} c_B, \\ \frac{dc_B}{dt} &= \kappa_{[A \rightarrow B]} c_A^2 - \kappa_{[B \rightarrow A]} c_B - J. \end{aligned} \quad (3.15)$$

При равновесии ($J = 0$), производные времени равны нулю, и можно найти отношение между кинетическими постоянными $\kappa_{[A \rightarrow B]}$ и $\kappa_{[B \rightarrow A]}$ и равновесными концентрациями

$$\kappa_{[B \rightarrow A]} c_B^0 = \kappa_{[A \rightarrow B]} (c_A^0)^2.$$

Разница между неравновесными и равновесными концентрациями $\Delta c_A = c_A - c_A^0$ и $\Delta c_B = c_B - c_B^0$ ($\Delta c_A = -\Delta c_B$) может быть принята для того, чтобы описать отклонение состояние системы от равновесия, и из уравнения (3.15), следует

$$\frac{dc_A}{dt} = J - \frac{1}{\tau} \Delta c_A, \quad \frac{1}{\tau} = \kappa_{[A \rightarrow B]} c_A^0 \left(2 + \frac{c_A^0}{c_B^0} \right). \quad (3.16)$$

В установившейся ситуации, левые стороны кинетических уравнений равны нулю, так что отклонение концентрации от равновесия определено потоком веществ через реактор

$$\Delta c_A = \tau J. \quad (3.17)$$

В силу уравнения (3.8), изменение энтропии за единицу времени вследствие потока веществ определяется как

$$\frac{d_e S}{dt} = \frac{1}{T} (\mu_A - \mu_B) J.$$

Удобно использовать разложение химических потенциалов и записать разность потенциалов как

$$\mu_A - \mu_B = -B \Delta c_A, \quad B = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial c_A} - \frac{\partial \mu_A}{\partial c_B} - \frac{\partial \mu_B}{\partial c_A} + \frac{\partial \mu_B}{\partial c_B} \right).$$

В установившейся ситуации, внешний поток энтропии компенсируется внутренним производством энтропии

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{d_e S}{dt} = \frac{1}{T} \frac{B}{\tau} (\Delta c_A)^2. \quad (3.18)$$

Можно видеть, что имеется постоянное внутреннее производство энтропии, которое связано с отклонением концентрации от равновесного значения Δc_A . Дальнейшие рассуждения весьма подобны рассуждениям в разделе 1.7.7, так что можно определить термодинамическую силу

$$\Xi = \frac{1}{T} \frac{B}{\tau} \Delta c_A, \quad \xi = \Delta c_A,$$

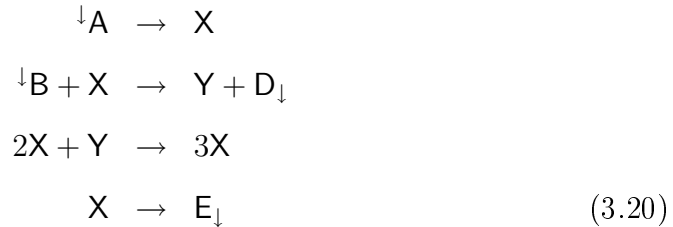
и вычислить энтропию системы в неравновесном состоянии

$$S - S_0 = -\frac{B}{2\tau T} (\Delta c_A)^2. \quad (3.19)$$

3.3 Брюсселятор

Качественное поведение открытой системы с внутренними химическими процессами можно продемонстрировать на примере тримолекулярной модели, предложенной и исследованной Пригожиным с сотрудниками (Nicolis and Prigogine, 1977).

Можно вообразить некоторый реактор, в который поступают вещества А и В. Эти вещества через промежуточные продукты X и Y превращаются в вещества D и E, которые удаляются из реактора. Совокупность химических превращений может быть изображена в виде



Эта простая модель позволяет продемонстрировать возможность колебательных реакций и периодическое в пространстве распределение концентраций промежуточных веществ. Эта модель определяет объект, который называют брюсселятор, название изобретённое по образцу названия математического маятника – осциллятора.

3.3.1 Химические часы

Исследуем вначале случай, когда все вещества распределены однородно в реакторе, а поток поступающих веществ A и B не меняется во времени. Следует ожидать, что существует некоторое стационарное состояние системы с постоянными значениями промежуточных реагентов. Как же меняется концентрация веществ X и Y при отклонении от стационарной точки?

Согласно заданным химическим преобразованиям (3.20), систему уравнений для концентраций промежуточных веществ в реакторе следует записать в виде

$$\begin{aligned}
\frac{d[X]}{dt} &= k_1[A] - k_2[B][X] + k_3[X]^2[Y] - k_4[X] \\
\frac{d[Y]}{dt} &= k_2[B][X] - k_3[X]^2[Y]
\end{aligned} \tag{3.21}$$

Символ вещества в квадратных скобках изображает концентрацию вещества – число молекул в единице объема; символы k_1 , k_2 , k_3 , k_4 являются константами химических реакций.

Далее более удобно использовать новое время $t = k_4 t_{old}$ и новые переменные

$$A = \left(\frac{k_1^2 k_3}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} [A], \quad B = \frac{k_2}{k_4} [B],$$

$$X = \left(\frac{k_3}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}} [X], \quad Y = \left(\frac{k_3}{k_4}\right)^{\frac{1}{2}} [Y], \quad (3.22)$$

так что система уравнений (3.21) принимает простую форму

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= A - BX + X^2Y - X \\ \frac{dY}{dt} &= BX - X^2Y \end{aligned} \quad (3.23)$$

В качестве начальных условий, можно задать произвольные значения переменных X и Y . Величины A и B являются параметрами задачи. Легко видеть, что система находится в стационарном состоянии при следующих значениях переменных

$$X = A, \quad Y = \frac{B}{A} \quad (3.24)$$

Чтобы исследовать поведение системы около стационарного состояния и исследовать стабильность, запишем зависящие от времени решения уравнений (3.22) в виде

$$\begin{aligned} X(t) &= A(1 + x(t)), \quad x(t) \ll 1 \\ Y(t) &= \frac{B}{A}(1 + y(t)), \quad y(t) \ll 1 \end{aligned} \quad (3.25)$$

С точностью до членов первого порядка, получаем из системы (3.22) уравнения для малых величин

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= (B - 1)x + By \\ \frac{dy}{dt} &= -A^2x - A^2y \end{aligned} \quad (3.26)$$

Заметим, что переменные x и y являются внутренними параметрами системы, а уравнения (3.26) можно сопоставить с общими уравнениями динамики внутренних переменных (1.33).

Можно предположить, что решение уравнений (3.26) имеет форму

$$x(t) = x(0) e^{\lambda t}, \quad y(t) = y(0) e^{\lambda t},$$

где $x(0)$ и $y(0)$ - начальные значения переменных, и получить систему уравнений

$$\begin{aligned}(B - 1 - \lambda) x(0) + B y(0) &= 0 \\ -A^2 x(0) - (A^2 + \lambda) y(0) &= 0\end{aligned}\quad (3.27)$$

Условие существования нетривиального решения

$$\lambda^2 + (1 + A^2 - B)\lambda + A^2 = 0$$

определяет значение показателя экспоненты

$$\lambda = -\frac{1 + A^2 - B}{2} \pm \sqrt{\frac{(1 + A^2 - B)^2}{4} - A^2}$$

Можно заметить, что поведение системы, то есть изменение концентраций промежуточных веществ, различно в зависимости от значений параметров системы A и B . В случае, когда $B = 1 + A^2$, существует чисто колебательной движение по закону

$$x(t) = x(0) e^{\pm iAt}, \quad y(t) = y(0) e^{\pm iAt},$$

В этом случае система функционирует как химические часы.

Таким образом, здесь мы сталкиваемся со случаем, когда матрица R_{ij} в уравнении (1.33) (при малых значениях внутренних переменных) не является положительно определённой при произвольных значениях параметров.

3.3.2 Диссипативные структуры

Теперь, возвращаясь к описанию химических превращений (3.20), предполагаем, что вещества A и B по-прежнему оказываются распространёнными гомогенно в реакторе и постоянными, в то время как концентрации промежуточных веществ X и Y могут меняться во времени и в пространстве согласно закону диффузии. Для простоты, можно рассматривать только процессы в одном измерении, так что система уравнений для концентраций промежуточных веществ при химических преобразованиях и диффузии веществ в реакторе может быть записана как

$$\begin{aligned}\frac{\partial[X]}{\partial t} &= k_1[A] - k_2[B][X] + k_3[X]^2[Y] - k_4[X] + \mathcal{D}_X \frac{\partial^2[X]}{\partial z^2} \\ \frac{\partial[Y]}{\partial t} &= k_2[B][X] - k_3[X]^2[Y] + \mathcal{D}_Y \frac{\partial^2[Y]}{\partial z^2}\end{aligned}\quad (3.28)$$

Символ вещества в квадратных скобках изображает концентрацию вещества - число молекул в единице объема; символы k_1, k_2, k_3, k_4 - константы химических реакций, и \mathcal{D}_X и \mathcal{D}_Y - коэффициенты диффузии промежуточных веществ X и Y.

Далее, так же как и в предыдущем разделе, более удобно использовать новое время $t = k_4 t_{old}$ и новые переменные

$$\begin{aligned} A &= \left(\frac{k_1^2 k_3}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} [A], & B &= \frac{k_2}{k_4} [B], \\ X &= \left(\frac{k_3}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} [X], & Y &= \left(\frac{k_3}{k_4} \right)^{\frac{1}{2}} [Y], \\ D_X &= \frac{\mathcal{D}_X}{k_4}, & D_Y &= \frac{\mathcal{D}_Y}{k_4} \end{aligned}$$

Так что система уравнений (3.28) принимает простую форму

$$\begin{aligned} \frac{\partial X}{\partial t} &= A - BX + X^2 Y - X + D_X \frac{\partial^2 X}{\partial z^2} \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= BX - X^2 Y + D_Y \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} \end{aligned}$$

Чтобы упростить запись уравнений далее, обозначим, как обычно, частные производные символом переменной с нижними индексами, указывающими переменные, по отношению к которым происходит дифференцирование. Таким образом можно переписать систему уравнений как

$$\begin{aligned} X_t &= A - BX + X^2 Y - X + D_X X_{zz} \\ Y_t &= BX - X^2 Y + D_Y Y_{zz} \end{aligned} \quad (3.29)$$

Естественно полагать, что нет никаких потоков промежуточных веществ X и Y через границы реактора, так что граничные условия для переменных записываются в виде

$$\begin{aligned} X_z(t, 0) &= X_z(t, L) = 0 \\ Y_z(t, 0) &= Y_z(t, L) = 0 \end{aligned} \quad (3.30)$$

В качестве начальных условий можно принять произвольные функции пространственной координаты.

Поскольку величины A и B не зависят от координаты и времени, то брюсселятор как термодинамическая система может находиться в одном из своих стационарных состояний, которые определяются на основе системы уравнений (3.29) как решения системы уравнений

$$\begin{aligned} A - BX + X^2Y - X + D_X X_{zz} &= 0 \\ BX - X^2Y + D_Y Y_{zz} &= 0. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Очевидно, переменные X и Y не зависят от времени и могут только быть функциями координат. Существует множество решений уравнений (3.31), каждое из которых описывает стационарное состояние термодинамической системы. Легко видеть, что самое простое установившееся решение имеет вид

$$X = A, \quad Y = \frac{B}{A} \quad (3.32)$$

Какое из установившихся решений реализуется, зависит от поведения системы около стационарного решения при заданных значениях величин A и B .

Чтобы исследовать поведение системы около стационарной точки, мы записываем зависящее от времени решение уравнения (3.29) и рассматриваем малые отклонения от стационарного состояния (3.32)

$$\begin{aligned} X(t, z) &= A + x(t, z), \quad x(t, z) \ll A \\ Y(t, z) &= \frac{B}{A} + y(t, z), \quad y(t, z) \ll \frac{B}{A} \end{aligned} \quad (3.33)$$

С точностью до первого порядка находим из уравнений (3.29) систему уравнений для малых величин

$$\begin{aligned} x_t &= (B - 1)x + A^2y + D_X x_{zz} \\ y_t &= -Bx - A^2y + D_Y y_{zz} \end{aligned} \quad (3.34)$$

с граничными и начальными условиями

$$\begin{aligned} x_z(t, 0) &= x_z(t, L) = 0, \quad x(0, z) = \phi(z) \\ y_z(t, 0) &= y_z(t, L) = 0, \quad y(0, z) = \psi(z) \end{aligned} \quad (3.35)$$

Произвольные функции $\phi(z)$ и $\psi(z)$ определены возмущением начального состояния термодинамической системы; можно полагать, что функции описывают термические флуктуации системы.

Легко проверить, что набор линейных уравнений (3.34) с граничными условиями (3.35) имеет набор частных решений вида

$$\begin{aligned}x_m(t, z) &= p_m e^{\lambda_m t} \cos \frac{m\pi z}{L} \\y_m(t, z) &= q_m e^{\lambda_m t} \cos \frac{m\pi z}{L}\end{aligned}\quad (3.36)$$

где p_m и q_m - амплитуды моды, m - целое число.

Общее решение может быть написано как сумма частных решений

$$\begin{aligned}x(t, z) &= \sum_{m=0}^{\infty} p_m e^{\lambda_m t} \cos \frac{m\pi z}{L} \\y(t, z) &= \sum_{m=0}^{\infty} q_m e^{\lambda_m t} \cos \frac{m\pi z}{L}\end{aligned}$$

так что произвольные функции начальных условий могут быть представлены в форме суммы отдельного гармоник

$$\begin{aligned}\phi(z) &= \sum_{m=0}^{\infty} p_m \cos \frac{m\pi z}{L} \\ \psi(z) &= \sum_{m=0}^{\infty} q_m \cos \frac{m\pi z}{L}\end{aligned}$$

Уравнение (3.34) и решение (3.36) позволяет нам сформулировать систему алгебраических уравнений для неизвестных амплитуд p_m и q_m в виде

$$\begin{aligned}\left[\lambda_m + 1 - B + D_X \left(\frac{m\pi}{L} \right)^2 \right] p_m - A^2 q_m &= 0 \\ B p_m + \left[\lambda_m + A^2 + D_Y \left(\frac{m\pi}{L} \right)^2 \right] q_m &= 0\end{aligned}$$

Система имеет нетривиальное решение в случае, если детерминант системы равен нулю. Это требование определяет уравнение для величины λ_m

$$\lambda_m^2 + b_m \lambda_m + c_m = 0,$$

$$b_m = 1 + A^2 - B + (D_x + D_y) \left(\frac{m\pi}{L} \right)^2,$$

$$c_m = \left[1 + D_x \left(\frac{m\pi}{L} \right)^2 \right] \left[A^2 + D_y \left(\frac{m\pi}{L} \right)^2 \right] - B D_y \left(\frac{m\pi}{L} \right)^2$$

которое имеет простое решение

$$\lambda_m = -\frac{b_m}{2} \pm \sqrt{\frac{b_m^2}{4} - c_m} \quad (3.37)$$

Легко видеть, что значение реальной части $\mathbf{Re}\lambda_m$ величины λ_m отрицательно при малых значениях величины B , и положительно при больших значениях B , так что существует некоторое критическое значение B_c , когда величина $\mathbf{Re}\lambda_m$ меняет знак. Это означает, что стационарное однородное решение (3.32) устойчиво при $B < B_c$ и неустойчиво при $B > B_c$. В последнем случае, система может перейти к другому стационарному устойчивому решению уравнений (3.29), которое оказывается пространственно неоднородным.

Таким образом, когда потоки вещества через систему являются большими, устойчивые неравновесные структуры могут наблюдаться в системе. Пригожин назвал их диссипативными структурами. Форма диссипативной структуры зависит от того, какие моды (флуктуации) были первоначально возбуждены, в то время как структура может изменить свою форму с изменением количества поступающих веществ. Существуют потоки вещества через систему, молекулы переходят друг в друга, но для внешнего наблюдателя термодинамическая система не меняется: система находится в термодинамическом стационарном состоянии.

3.3.3 Термодинамика брюсселятора

Рассмотрение термодинамических функций системы, в которой совершаются процессы химических превращений и диффузии, удобно начать с вычисления энтропии системы, обращаясь к общей формуле (1.14). В качестве примера рассмотрим здесь брюсселятор, опуская диффузионные процессы. Возвращаясь к системе (3.20), пронумеруем реакции по порядку и введём степени полноты для каждой реакции. Для вычисления энтропии воспользуемся формулой (3.13), то есть

$$dS = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^4 A_i \Delta \xi_i. \quad (3.38)$$

Сродство каждой реакции A_i согласно соотношению (3.13) можно представить в виде

$$\begin{aligned} A_1 &= -\mu_A + \mu_X, \\ A_2 &= -\mu_B - \mu_X + \mu_Y + \mu_D, \\ A_3 &= \mu_Y - \mu_X \\ A_4 &= -\mu_X + \mu_E \end{aligned}$$

Химические потенциалы $\mu_A, \mu_B, \mu_X, \mu_Y, \mu_D, \mu_E$ зависят от наличных чисел молекул всех веществ и могут быть разложены по этим величинам около равновесной точки, в которой сродство обращается в нуль. Таким образом,

$$\begin{aligned} A_1 &= \left(-\frac{\partial \mu_A}{\partial N_A} + \frac{\partial \mu_X}{\partial N_A} \right) \Delta N_A + \left(-\frac{\partial \mu_A}{\partial N_B} + \frac{\partial \mu_X}{\partial N_B} \right) \Delta N_B \\ &+ \left(-\frac{\partial \mu_A}{\partial N_X} + \frac{\partial \mu_X}{\partial N_X} \right) \Delta N_X + \left(-\frac{\partial \mu_A}{\partial N_Y} + \frac{\partial \mu_X}{\partial N_Y} \right) \Delta N_Y \\ &+ \left(-\frac{\partial \mu_A}{\partial N_D} + \frac{\partial \mu_X}{\partial N_D} \right) \Delta N_D + \left(-\frac{\partial \mu_A}{\partial N_E} + \frac{\partial \mu_X}{\partial N_E} \right) \Delta N_E, \\ A_2 &= \left(-\frac{\partial \mu_B}{\partial N_A} + \frac{\partial \mu_Y}{\partial N_A} - \frac{\partial \mu_X}{\partial N_A} + \frac{\partial \mu_D}{\partial N_A} \right) \Delta N_A + \left(-\frac{\partial \mu_B}{\partial N_B} + \frac{\partial \mu_Y}{\partial N_B} - \frac{\partial \mu_X}{\partial N_B} + \frac{\partial \mu_D}{\partial N_B} \right) \Delta N_B \\ &+ \left(-\frac{\partial \mu_B}{\partial N_X} + \frac{\partial \mu_Y}{\partial N_X} - \frac{\partial \mu_X}{\partial N_X} + \frac{\partial \mu_D}{\partial N_X} \right) \Delta N_X + \left(-\frac{\partial \mu_B}{\partial N_Y} + \frac{\partial \mu_Y}{\partial N_Y} - \frac{\partial \mu_X}{\partial N_Y} + \frac{\partial \mu_D}{\partial N_Y} \right) \Delta N_Y \\ &+ \left(-\frac{\partial \mu_B}{\partial N_D} + \frac{\partial \mu_Y}{\partial N_D} - \frac{\partial \mu_X}{\partial N_D} + \frac{\partial \mu_D}{\partial N_D} \right) \Delta N_D + \left(-\frac{\partial \mu_B}{\partial N_E} + \frac{\partial \mu_Y}{\partial N_E} - \frac{\partial \mu_X}{\partial N_E} + \frac{\partial \mu_D}{\partial N_E} \right) \Delta N_E, \\ A_3 &= \left(\frac{\partial \mu_Y}{\partial N_A} - \frac{\partial \mu_X}{\partial N_A} \right) \Delta N_A + \left(\frac{\partial \mu_Y}{\partial N_B} - \frac{\partial \mu_X}{\partial N_B} \right) \Delta N_B \\ &+ \left(\frac{\partial \mu_Y}{\partial N_X} - \frac{\partial \mu_X}{\partial N_X} \right) \Delta N_X + \left(\frac{\partial \mu_Y}{\partial N_Y} - \frac{\partial \mu_X}{\partial N_Y} \right) \Delta N_Y \\ &+ \left(\frac{\partial \mu_Y}{\partial N_D} - \frac{\partial \mu_X}{\partial N_D} \right) \Delta N_D + \left(\frac{\partial \mu_Y}{\partial N_E} - \frac{\partial \mu_X}{\partial N_E} \right) \Delta N_E, \\ A_4 &= \left(-\frac{\partial \mu_X}{\partial N_A} + \frac{\partial \mu_E}{\partial N_A} \right) \Delta N_A + \left(-\frac{\partial \mu_X}{\partial N_B} + \frac{\partial \mu_E}{\partial N_B} \right) \Delta N_B \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \left(-\frac{\partial\mu_X}{\partial N_X} + \frac{\partial\mu_E}{\partial N_X} \right) \Delta N_X + \left(-\frac{\partial\mu_X}{\partial N_Y} + \frac{\partial\mu_E}{\partial N_Y} \right) \Delta N_Y \\
& + \left(-\frac{\partial\mu_X}{\partial N_D} + \frac{\partial\mu_E}{\partial N_D} \right) \Delta N_D + \left(-\frac{\partial\mu_X}{\partial N_E} + \frac{\partial\mu_E}{\partial N_E} \right) \Delta N_E
\end{aligned}$$

где в силу соотношений (3.5) изменения чисел молекул связаны с протеканием реакций

$$\begin{aligned}
\Delta N_A &= -\Delta\xi_1 \\
\Delta N_B &= -\Delta\xi_2 \\
\Delta N_X &= -\Delta\xi_1 - \Delta\xi_2 + \Delta\xi_3 - \Delta\xi_4 \\
\Delta N_Y &= -\Delta\xi_2 - \Delta\xi_3 \\
\Delta N_D &= -\Delta\xi_2 \\
\Delta N_E &= -\Delta\xi_4
\end{aligned}$$

Теперь, можно вернуться к выражению (3.38) для энтропии и убедиться, что первый член разложения является квадратичной формой. Перекрестные члены существуют в силу того, что одни и те же вещества участвуют в нескольких реакциях. Явный вид громоздок и не выписывается.

Рассмотрение становится более громоздким при учёте процессов диффузии. Теперь каждая переменная зависит также от координат, в рассматриваемом примере, от одной координаты. Теперь для описания следует вводить локальные характеристики неравновесия, которыми являются градиенты концентраций веществ и отклонение концентраций от равновесных значений. Рассмотрение громоздко, но не является какой либо принципиальной задачей.

3.4 Проблемы описания биологических организмов

Биологический организм содержит огромное число химических соединений, участвующих в химических реакциях, так что сам организм, можно сказать, представляет клубок химических реакций. Одновременно протекают процессы диффузии и теплообмена. С точки зрения термодинамики биологический организм является открытой термодинамической системой, находящейся, естественно, в неравновесном состоянии (Schrödinger, 1944; Prigogine,

1961; Тринчер, 1965), для которой справедливы, конечно, принципы описания, рассмотренные в первой главе. При этом переменными, описывающими отклонение системы от равновесия, являются локальные параметры: степени полноты всех происходящих в организме химических реакций, а также градиенты концентраций и температуры.

Следуя Пригожину, биологический организм может классифицироваться как диссипативная структура, или набор диссипативных структур, которые существуют в далеких-от-равновесия условиях только благодаря потокам энергии и веществ. Описанный ранее брюсселятор можно рассматривать как одну из простейших моделей биологического организма, которая описывает самые существенные черты: обмен веществами с внешней средой и наличие установившейся устойчивой пространственной внутренней структуры в ограниченном объеме, где происходят химические реакции и процессы диффузии.

Изменение энтропии системы можно оценить на основе фундаментального выражения (1.14), то есть

$$T dS = \Delta Q - \sum_i \Xi_i \Delta \xi_i + \sum_{j=1}^K \mu_j \Delta N_j. \quad (3.39)$$

Потоки веществ приносят в организм энергию, что описывается последним слагаемым записанного выше уравнения. Это слагаемое учитывает также, что после многочисленных химических превращений и пространственных перераспределений некоторые вещества выводятся из организма. Энергия в тепловой форме выводится из организма, что описывается первым слагаемым в уравнении (3.39), при этом, как правило, $\Delta Q < 0$. Среднее слагаемое изображает производство энтропии, связанное с работой по изменению и поддержанию структуры системы, фиксируемую внутренними переменными, которые также описывают отклонение системы от равновесного состояния. Чтобы поддерживать и развивать структуры биологического организма, необходим постоянный обмен веществами и энергией с внешней средой. Поскольку внутреннее производство энтропии всегда положительно, то для существования и развития организма, кроме потока энергии в форме потока веществ, необходим поток энергии в форме тепла из организма в окружающую среду, о чём можно сказать словами Шредингера (Schrödinger, 1944), что с термодинамической точки зрения организм "питается отрицательной энтропией".

Биологический организм может совершать механическую работу или по перемещению собственного тела, или же по отношению к окружению,

так что баланс внутренней энергии записывается (см. соотношение 1.13 в первой главе) как

$$dE = T dS - \sum_{i=1}^n X_i dx_i. \quad (3.40)$$

Последнее слагаемое представляет выполняемую организмом работу, которая равна в изотермическом процессе изменению свободной энергии организма.

В стационарном состоянии, когда организм не совершает работы, процессы сбалансированы, при этом соотношение (3.39) и (3.40) определяет

$$\Delta Q - \sum_i \Xi_i \Delta \xi_i + \sum_{j=1}^K \mu_j \Delta N_j = 0. \quad (3.41)$$

В стационарном состоянии термодинамические функции организма постоянны, при этом система характеризуется внутренними переменными ξ_i , которые включают параметры, фиксирующие архитектуру систему, различие концентраций веществ, градиенты температуры и степени полноты химических реакций. Разнообразие входящих и выходящих веществ огромно, также огромно число происходящих в системе процессов, что затрудняет спецификацию биологического организма как термодинамической системы и перечисление внутренних переменных, тем не менее, каждый организм представляет упорядоченную структуру. Биологический порядок является и архитектурным и функциональным.

При вычислении энтропии организма следует принимать во внимание все внутренние процессы, и, в соответствии с выражениями (1.66), (3.14) и (3.19), энтропия биологического организма может быть представлена в виде квадратичной функции внутренних переменных

$$S = S_0 - \frac{1}{2T} S_{ij} \xi_i \xi_j. \quad (3.42)$$

Насколько можно судить, не существует численных оценок уменьшения энтропии организма.²

²Энтропия архитектурного порядка была оценена Блюменфельдом (1996). Его оценки демонстрируют, что вклад архитектурной составляющей ничтожен и он сделал вывод, что "все разговоры об антиэнтропийных тенденциях биологической эволюции основаны на недоразумении. Согласно физическим критериям, любая биологическая система упорядочена не больше, чем кусок горной породы того же веса." Столь парадоксальный вывод основан, разумеется, на недоразумении: Блюменфельд не учел вклад функциональной составляющей в энтропию организма.

Термодинамический подход даёт также ключ к проблеме описания развития биологического организма от оплодотворённой яйцеклетки к развитому организму (онтогенез). Можно полагать, что энтропия растущего организма увеличивается, так что

$$\Delta Q - \sum_i \Xi_i \Delta \xi_i + \sum_{j=1}^K \mu_j \Delta N_j > 0. \quad (3.43)$$

Растущий организм усложняется, появляются качественно новые структуры. Это значит, что в описании системы появляются новые внутренние переменные. Эта сложная проблема включает проблемы описания пространственной дифференциации форм и структурирования (морфогенез), рассмотренные первоначально Тьюрингом (Turing, 1952). Исследования этих вопросов интенсивно продолжаются.

3.5 Литература

- Блюменфельд Л.А. Информация, термодинамика и конструкция биологических систем. Соровский образовательный журнал, №7, 88 - 92, 1996.
- К.С. Тринчер. Биология и информация. Элементы биологической термодинамики. Издание второе, переработанное и дополненное. Наука, Москва, 1965.
- Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. Курс химической кинетики. Издание второе, исправленное и дополненное. Высшая школа, Москва, 1969.
- Nicolis, G. and Prigogine, I. (1977), *Self-Organisation in Non-Equilibrium Systems: From Dissipative Structures to Order through Fluctuations*, John Wiley & Sons, New York. Перевод: Г. Николис, И. Пригожин. Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. Мир, Москва, 1979.
- I. Prigogine. Introduction to thermodynamics of irreversible processes. Second revised edition. Interscience publishers, a division of John Wiley and Sons, New York and London, 1961. Перевод: Пригожин И., *Введение в термодинамику необратимых процессов*, (НИИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", Ижевск, 2001).

A.M. Turing. The chemical basis of morphogenesis. *Philosophical transactions of the Royal Society of London* B237, 37 - 72 (1952).

Schrödinger, E. *What is Life? The Physical Aspect of the Living Cell*. Based on Lectures delivered under the auspices of the Institute at Trinity College, Dublin, in February 1943 Cambridge at the University Press, 1944. Перевод: Шредингер Э. Что такое жизнь? Физический аспект живой клетки. По материалам лекций, прочитанных под эгидой Института в Тринити-колледже, Дублин, в феврале 1943 г. Перевод с английского А. А. Малиновского, Г. Г. Порошенко под редакцией Ю. А. Данилова Издание третье, дополненное и исправленное - Москва-Ижевск: НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", 2002. 92 с.