

АСИМПТОТИКА ПРИБЛИЖЕНИЯ К РАВНОВЕСИЮ И ФЛУКТУАЦИИ КОНЦЕНТРАЦИИ

Я.Б.Зельдович, А.А.Овчинников

В работе рассматривается кинетика обратимой химической реакции $B + C \rightleftharpoons A$. Показывается, что эта кинетика определяется процессом диффузионного формирования спектра равновесных флуктуаций плотности, что приводит к степенному закону приближения к равновесию, $t^{-3/2}$.

Рассмотрим обратимую диссоциацию $A \rightleftharpoons B + C$ ¹⁾; равновесное состояние определяется законом действующих масс. Константа равновесия выражается через химические потенциалы реагирующих веществ A, B, C .

¹⁾ Необратимая реакция была рассмотрена в работах [1].

При этом предполагается, что каждое из них находится в состоянии, которое само является равновесным при данной концентрации. Следовательно, молчаливо предполагается, что вещества A , B , C распределены в пространстве по вероятностному закону Пуассона, т. е. так, что в каждом малом объеме V , содержащем в среднем $\bar{N} = Vn$ молекул среднеквадратичное отклонение $\Delta N = \sqrt{(N - \bar{N})^2} = \sqrt{\bar{N}}$, при этом флуктуации δA , δB и δC между собой не коррелированы. Только в таком состоянии полная свободная энергия минимальна и имеет место закон действующих масс для концентраций усредненных по большому объему, $\bar{B}\bar{C} = k_p \bar{A}$ с "термодинамическим" значением k_p .

Как будет показано ниже, кинетика установления полного равновесия через большое время после начала реакции оказывается лимитированной именно скоростью установления флуктуаций концентрации, которая зависит от диффузии; поэтому асимптотически при $t \rightarrow \infty$ вместо зависимостей формальной химической кинетики

$$\bar{A}(t) = A(\infty) + fe^{-wt}, \quad \bar{B}(t) = \bar{C}(t) = B(\infty) - fe^{-wt}, \quad (1)$$

получается закон

$$\bar{A}(t) = A(\infty) + gt^{-3/2}, \quad \bar{B}(t) = \bar{C}(t) = B(\infty) - gt^{-3/2}, \quad (2),$$

усреднение, как и раньше, ведется по объему.

Рассмотрим простейший случай $t = 0$, $A = A_0$, $B = C = 0$, в равновесии $B(\infty) = C(\infty) \ll A(\infty)$, так что можно пренебречь изменением A во время диссоциации, $A(t) \approx A_0$ и флуктуациями исходного вещества A . Обратимся к рассмотрению флуктуаций и разделим их на коррелированные $q = \delta B + \delta C$ и антикоррелированные $p = \delta B - \delta C$.

Отдельные акты распада молекулы A , а также акты соединения B и C являются случайными событиями; поэтому они создают флуктуации. Ясно, однако, что так рождаются только коррелированные флуктуации, химическая реакция не изменяет разности концентраций. Только диффузия B и C в пространстве может изменять величину p .

Рассмотрим достаточно поздний момент, когда везде установилось локальное термодинамическое равновесие, установилось равновесное распределение $q(\infty)$, но величина $p(t)$, связанная с медленным процессом — диффузией — еще не достигла равновесия. В этом периоде имеет место соотношение:

$$C(x, t)B(x, t) = B^2(\infty). \quad (3)$$

Усредняя которое, получаем с учетом $\bar{B} = \bar{B}(\infty) + \frac{1}{2}p + \frac{1}{2}q$, $\bar{C} = \bar{C}(\infty) + \frac{1}{2}p - \frac{1}{2}q$, $\bar{p} = \bar{q} = \overline{pq} = 0$)

$$\overline{B^2}(t) = B^2(\infty) - \frac{1}{4} \overline{q^2(\infty)} + \frac{1}{4} \overline{p^2(t)}. \quad (4)$$

Задача свелась к вычислению среднего квадрата антикоррелированной части флуктуаций. Для оценки отметим, что в момент t остались невозбужденными флуктуации p с характерным размером \sqrt{Dt} , где D — коэффициент диффузии; равновесная амплитуда таких флуктуаций была

бы $\overline{p^2(t)} \approx B(\infty)/V$. Здесь объем $V \approx D^{3/2} t^{3/2}$, B выражено в абсолютных единицах (число частиц в $см^3$). В равновесии $q^2(\infty) = p^2(\infty)$, $\overline{B} = B(\infty)$, но в момент t из-за неполного возбуждения антикоррелированных флуктуаций

$$p^2(t) - q^2(t) \approx p^2(t) - p^2(\infty) \approx -\frac{B(\infty)}{D^{3/2} t^{3/2}}, \quad (5)$$

и окончательно

$$B(t) = B(\infty) - \frac{\alpha}{D^{3/2} t^{3/2}}, \quad (6)$$

где α — безразмерный множитель порядка единицы. Уточнить сделанную оценку не трудно, переходя к фурье-представлению $p(x, t) = \int p_k e^{ikx} d^3 k$. Для определения p_k воспользуемся уравнением диффузии. Классическое уравнение $\frac{\partial p}{\partial t} = D \Delta p$ дало бы $\frac{d p_k}{d t} = -k^2 D p_k$.

Однако, в действительности, нужно пользоваться уравнением диффузии со случайной силой, описывающей флуктуации. При этом уравнение пишется уже не для детерминированного p_k , а для вероятностного распределения систем по величине p_k

$$\Phi = \prod_k \Phi_k(p_k, t), \quad \frac{\partial \Phi_k}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial p_k} (k^2 D p_k \Phi_k) + D_k \frac{\partial^2 \Phi_k}{\partial p_k^2}, \quad (7)$$

где D_k — коэффициент диффузии в p_k -пространстве. Однако для наших целей достаточно составить уравнение для второго момента

$$\frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} p_k^2 \Phi_k dp_k = -2k^2 D \overline{p_k^2} + 2D_k. \quad (8)$$

Итак, каждое $\overline{p_k^2(t)}$ стремится к своему стационарному значению по экспоненциальному закону. Стационарное значение $\overline{p_k^2(\infty)}$ определяется равновесным спектром, $\overline{p_k^2(\infty)} = \text{const}(k)$ (белый шум). Отсюда имеем опять тот же результат (6):

$$\overline{p^2(x, t)} = \text{const} \int p_k^2(t) d^3 k = \infty - \text{const} D^{-3/2} t^{-3/2}.$$

Бесконечное слагаемое сокращается с такой же бесконечностью в выражении q^2 . Вычисление безразмерных констант и обсуждение возможных экспериментов будет дано в подготавливаемой подробной статье.

Наконец, отметим, что эффект изменения асимптотики имеет место и в случае распада на две одинаковых молекулы ($A \rightleftharpoons 2B$), хотя константы в (6) и будут отличаться по абсолютной величине.

Таким образом, закон $t^{-3/2}$ верен для любых реакций при приближении к равновесию. Возможно, что рассеяние света на малые углы позволит следить за определенными фурье-компонентами концентрации, а не только за средним ее значением. Физическое взаимодействие A, B, C меняет константу равновесия и дает поправки в законе действующих масс, однако, не меняет сделанные выводы о кинетике. Исключением являются дальнедействующие кулоновские силы при электролитической

диссоциации $A \rightleftharpoons B^+ + C^-$. Однако и здесь при наличии других ионов, не участвующих в реакции, условие электронейтральности не требует более $B^+ = C^-$ и применимость наших соображений восстанавливается.

Физико-химический институт
им. Л.Я.Карпова

Поступила в редакцию
8 сентября 1977 г.

Литература

- [1] Я.Б.Зельдович. Электрохимия, 13, 677, 1977; А.А.Оvchinnikov,
Ya.B.Zeldovich. Chemical Physics , in press, 1977 г.
-