

01

О неравновесных флуктуациях скоростей стационарных химических реакций

© А.П. Григин

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

Поступило в Редакцию 6 августа 1996 г.

Рассматриваются неравновесные флуктуации скорости реакции ассоциации-диссоциации молекул. Получена зависимость корреляционной функции ланжевеновского источника от нелинейного диссипативного коэффициента.

В приближении локального термодинамического равновесия флуктуации определяются ланжевеновскими источниками, корреляционные функции которых зависят от диссипативных коэффициентов [1]. Если система линейна и неравновесна, то корреляционные функции ланжевеновского источника имеют такой же вид, как и для равновесной системы. Если система нелинейна и неравновесна, то корреляционные функции ланжевеновского источника в общем случае будут иметь уже другой вид, причем при их нахождении варьируются только термодинамические силы, а все остальные параметры считаются постоянными.

Рассмотрим неравновесные флуктуации на примере реакции ассоциации-диссоциации молекул: пусть вещество A , соединяясь с веществом B , образует продукт реакции — C . Схематически эту реакцию можно представить в виде



Математическое выражение, описывающее скорость этой реакции, имеет вид

$$I = wn_1n_2 - vt, \quad (2)$$

где n_1 — концентрация частиц A ; n_2 — концентрация частиц B ; t — концентрация частиц C ; w — вероятность образования в единицу времени из атомов A и B молекулы C ; v — вероятность распада молекулы C ; I — скорость реакции.

Уравнение (2) выражает скорость реакции ассоциации-диссоциации в терминах корпускулярно-кинетической теории. В приближении локального равновесия скорость реакции можно представить и в терминах неравновесной термодинамики, т. е. как функцию: $I = I(\Delta\mu)$, где $\Delta\mu$ — разность химических потенциалов левой и правой части (1):

$$\Delta\mu = \Delta\mu_0 + T \ln \left(\frac{n_1 n_2}{m} \right), \quad (3)$$

где $\Delta\mu_0$ — функция давления и температуры.

Явный вид функции $I(\Delta\mu)$ можно определить используя принцип соответствия между кинетическим и термодинамическим описанием скорости реакции. Принцип соответствия для данной реакции можно сформулировать так: выражения, представляющие I в кинетических и термодинамических переменных, должны иметь одинаковую функциональную форму относительно концентрации частиц [2]. С помощью принципа соответствия в [2] было получено следующее выражение для $I(\Delta\mu)$:

$$I = \varkappa (n_1 n_2)^\alpha m^{1-\alpha} \left[e^{(1-\alpha)\frac{\Delta\mu}{T}} - e^{-\alpha\frac{\Delta\mu}{T}} \right], \quad (4)$$

где \varkappa — линейный, а α — нелинейный диссипативный коэффициент. При этом выполняются соотношения

$$w = \varkappa e^{(1-\alpha)\frac{\Delta\mu_0}{T}}; \quad v = \varkappa e^{-\alpha\frac{\Delta\mu_0}{T}}, \quad (5)$$

При нахождении флуктуаций тока δI будем предполагать, что локально система является равновесной и все термодинамические параметры не зависят от времени. В этом приближении для нахождения флуктуаций можно воспользоваться методами работы [3], введем соответствие:

$$\dot{X} \rightarrow \delta I; \quad X \rightarrow \delta(\Delta\mu). \quad (6)$$

Запишем для X уравнение Ланжевена

$$\dot{X} + \lambda X = \xi(r, t), \quad (7)$$

где $\xi(r, t)$ — ланжевенский источник флуктуаций скорости реакции. Корреляционную функцию ξ можно представить в виде [3]

$$\langle \xi(r_1, t_1) \xi(r_2, t_2) \rangle = 2t\lambda \delta(r_1 - r_2) \delta(t_1 - t_2). \quad (8)$$

Для нахождения λ варьируем (4) по $\Delta\mu$, тогда имеем

$$\lambda = \varkappa(n_1 n_2)^\alpha m^{1-\alpha} \frac{1}{T} \left[(1-\alpha)e^{(1-\alpha)\frac{\Delta\mu}{T}} + \alpha e^{-\alpha\frac{\Delta\mu}{T}} \right]. \quad (9)$$

С помощью (5) λ можно выразить через вероятности w и v ; переходя при этом в (2) к стохастическому уравнению, получим

$$I = wn_1 n_2 - vm + \xi, \quad (10)$$

где

$$\langle \xi(r_1, t_1) \xi(r_2, t_2) \rangle = 2[(1-\alpha)wn_1 n_2 + \alpha vm] \delta(r_1 - r_2) \delta(t_1 - t_2).$$

Таким образом, ланжевеновский источник реакции (2) определяется не только вероятностями w и v , но и еще одним параметром: нелинейным диссипативным коэффициентом α . Если система равновесна, то $wn_1 n_2 = vm$ и, как видно из (10), корреляционная функция ланжевеновского источника в этом случае не зависит от α .

Следует отметить, что физически вариация термодинамической силы $\delta(\Delta\mu)$ обусловлена не локальным изменением концентрации частиц, а сторонними силами: случайным перераспределением импульсов молекул. Для нахождения флуктуаций концентрации частиц необходимо стохастическое выражение для скорости реакции (10) подставить в законы сохранения и искать их решение с некоторыми граничными условиями.

В работе [2] не было получено никаких ограничений на величину нелинейного диссипативного коэффициента α , однако из (10) видно, что если $\alpha > 1$ или $\alpha < 0$, то вдали от равновесия система может стать неустойчивой.

Аналогичным образом могут быть рассмотрены неравновесные флуктуации потока частиц через границу раздела фаз.

Список литературы

- [1] Стратонович Р.Л. Нелинейная неравновесная термодинамика. М., 1985. 478 с.
- [2] Григин А.П. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 19. С. 38–41.
- [3] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. С. 618.