

Кинетика нелинейных процессов

Воробьев А.Х.

Неравновесная термодинамика

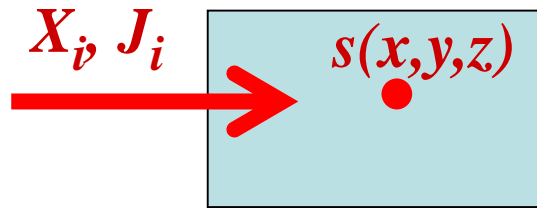
равновесная термодинамика:

$$\delta S = \delta S_e + \delta S_i \geq 0; \quad \delta S_e = \frac{\delta Q}{T}$$

неравновесная термодинамика

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_e}{dt} + \frac{dS_i}{dt}$$

$$\frac{dS_i}{dt} - \text{производство энтропии}$$



$$\rho \frac{ds(x, y, z)}{dt} + \nabla J_s = \sigma \geq 0$$
$$\sigma = \sum_i J_i X_i$$

Линейное приближение:

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j$$

Соотношение Онзагера

$$L_{ij} = L_{ji}$$

Химическая реакция:

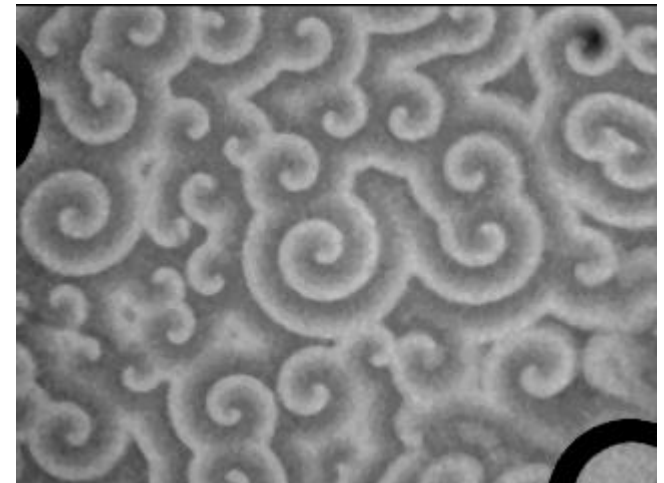
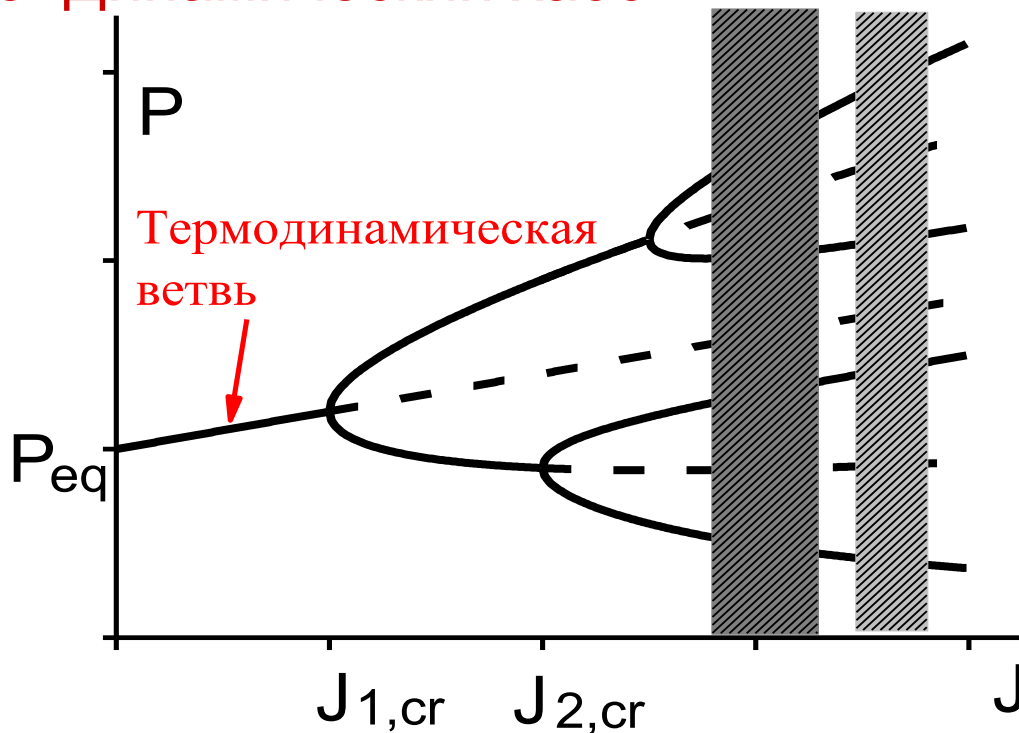
$$J_i = \frac{dc_i}{dt} = J_i(\Delta G_0, c_i, k_i, \dots)$$

переход к химической кинетике

Нетривиальное поведение

ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

0. Термодинамическая ветвь
1. Критические явления (бифуркации)
2. Мультистабильность
3. Колебания
4. Пространственные структуры
5. Динамический хаос



Термокинетическая бистабильность

$$\frac{dT}{dt} = \frac{Q[A]k}{C} e^{-\frac{E_a}{RT}} - \frac{\lambda}{C} [T - T_0]$$

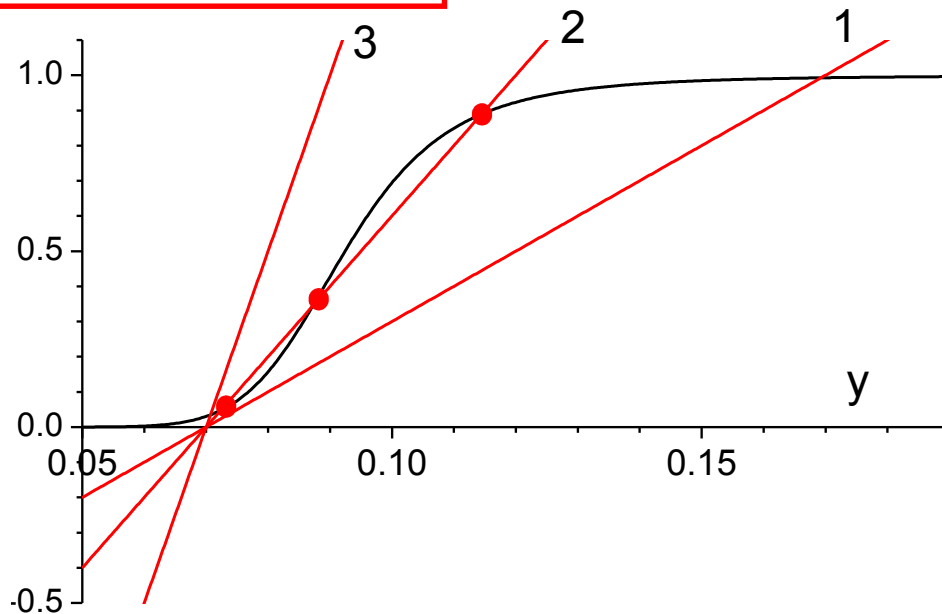
$$y = RT / E_a;$$

$$\tau = \frac{Q[A]kR}{CE_a} t;$$

$$\frac{dy}{d\tau} = e^{-1/y} - \alpha[y - y_0]$$

$$\alpha = \frac{\lambda}{Q[A]k}$$

$$e^{-1/y} = \alpha[y - y_0]$$

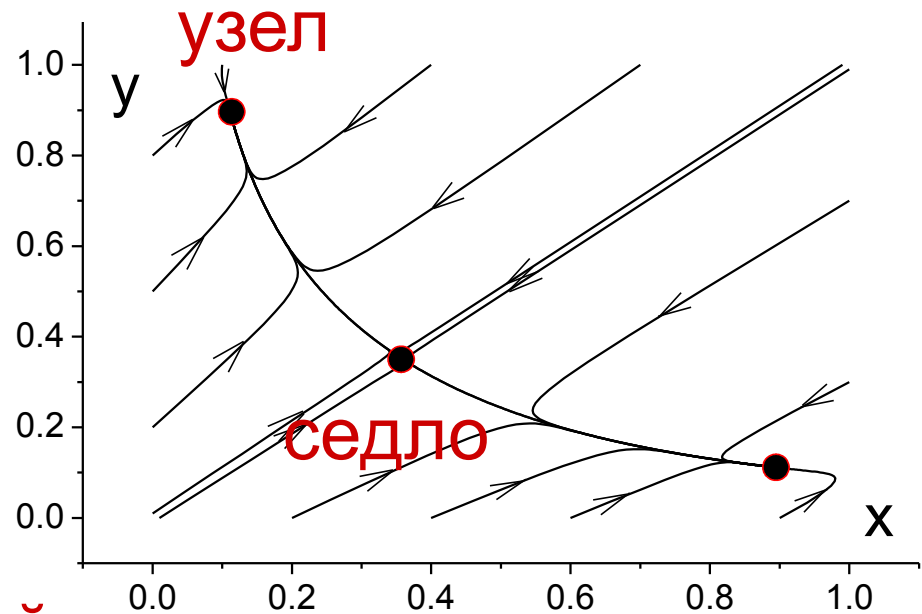


Качественный анализ

$$\frac{dX}{dt} = P(X, Y)$$

$$\frac{dY}{dt} = Q(X, Y)$$

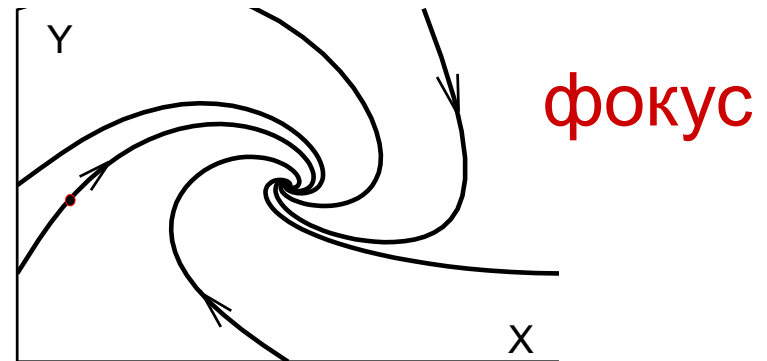
Поиск стационарных точек X_0, Y_0



Линейный анализ устойчивости
этих точек; $\xi = X - X_0$; $\eta = Y - Y_0$

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{\partial P}{\partial \xi} \xi + \frac{\partial P}{\partial \eta} \eta$$

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{\partial Q}{\partial \xi} \xi + \frac{\partial Q}{\partial \eta} \eta$$

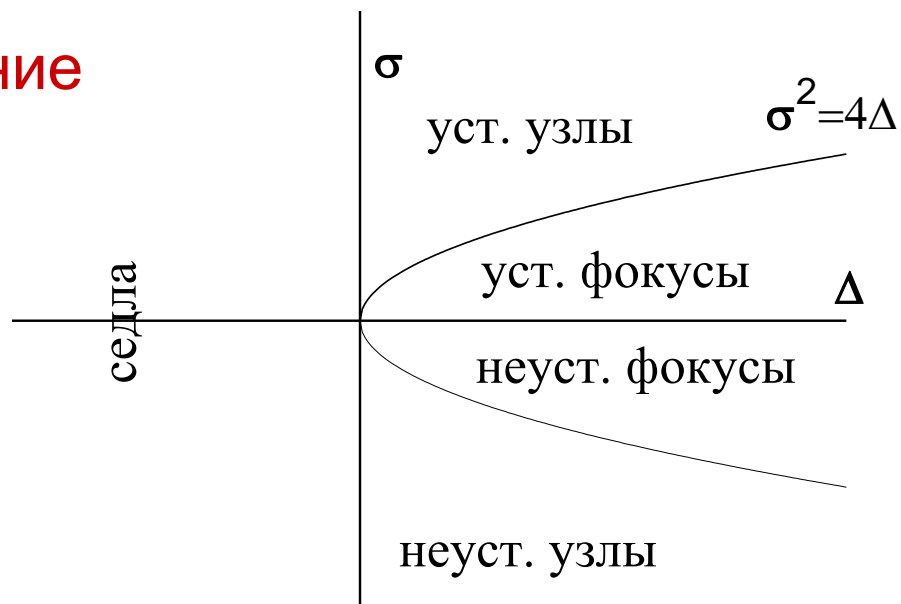


Области существования особых точек различных типов

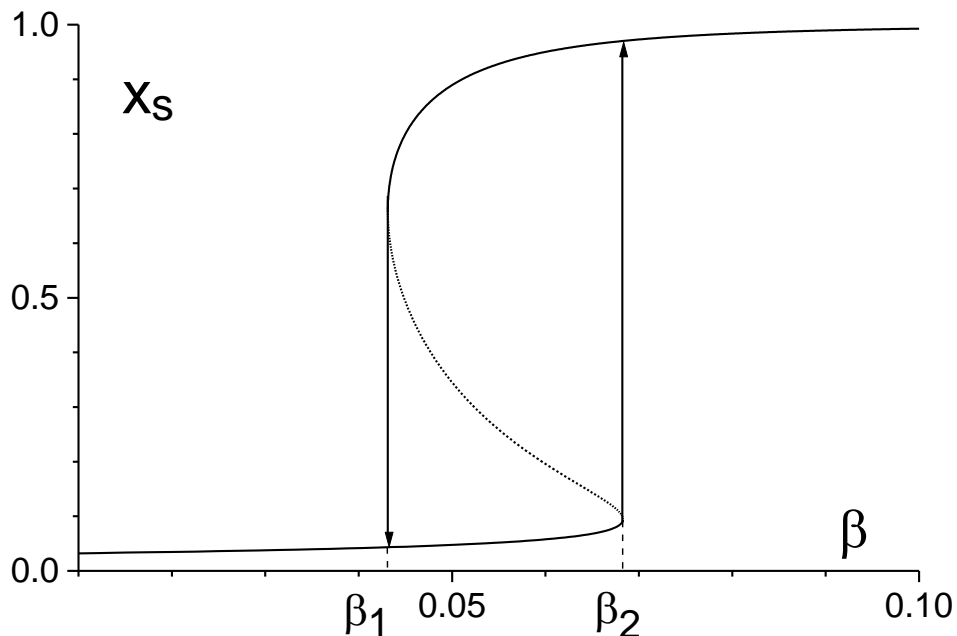
Характеристическое уравнение второго порядка :

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial P}{\partial \xi} - \lambda & \frac{\partial P}{\partial \eta} \\ \frac{\partial Q}{\partial \xi} & \frac{\partial Q}{\partial \eta} - \lambda \end{vmatrix}$$

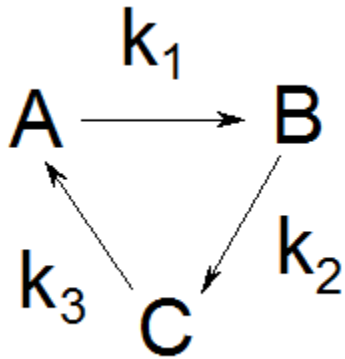
$$\lambda^2 + \sigma\lambda + \Delta = 0$$



Гистерезис при бистабильности (седла):



Качественный анализ - иллюстрация



$$\frac{dA}{dt} = -k_1 A + k_3(N_0 - A - B)$$

$$\frac{dB}{dt} = k_1 A - k_2 B$$

$$x = A/N_0, y = B/N_0,$$

$$\tau = k_3 t, \alpha = k_1/k_3,$$

$$\beta = k_2/k_3$$

$$\frac{dx}{d\tau} = -\alpha x + 1 - x - y$$

$$\frac{dy}{d\tau} = \alpha x - \beta y$$

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

$$y_s = \frac{\alpha}{\alpha + \beta(1 + \alpha)}$$

$$\begin{pmatrix} -\alpha - 1 & -1 \\ \alpha & -\beta \end{pmatrix}$$

$$\sigma = \alpha + \beta + 1,$$

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

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

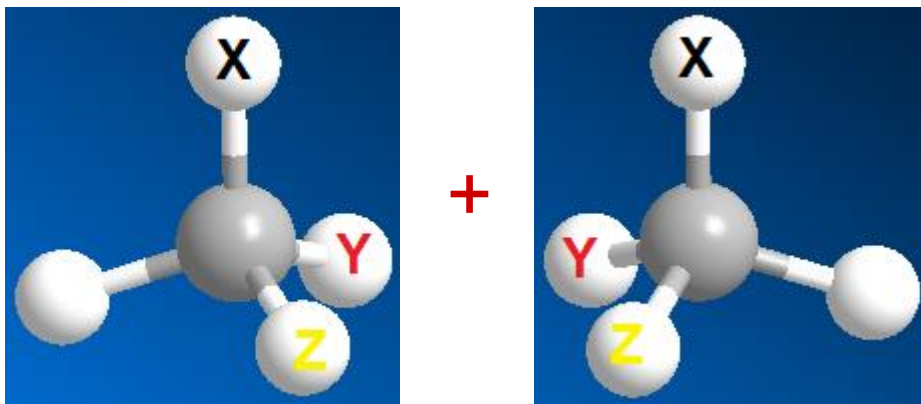
Вывод:

устойчивый узел или фокус

Пример - энантиоселективность

R, S – энантиомеры

реакция
→

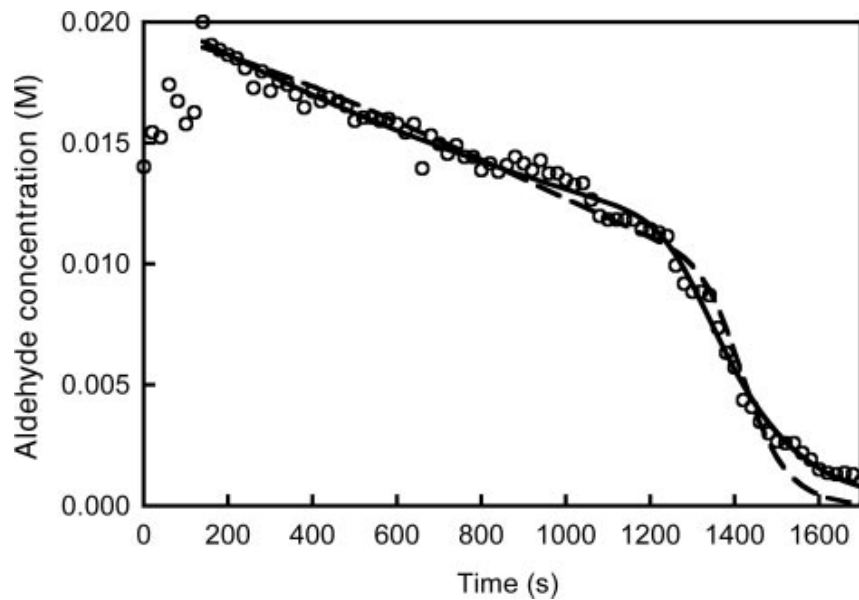
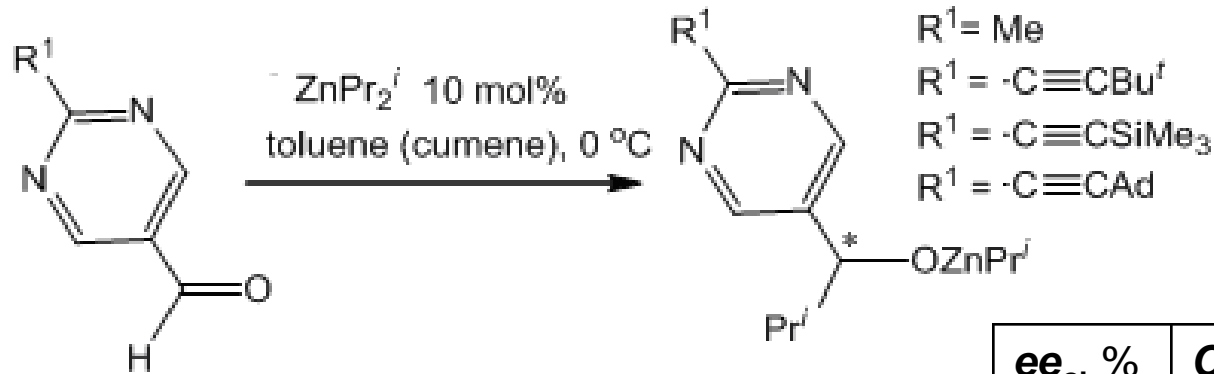


рацемическая смесь

энантиомерный избыток:

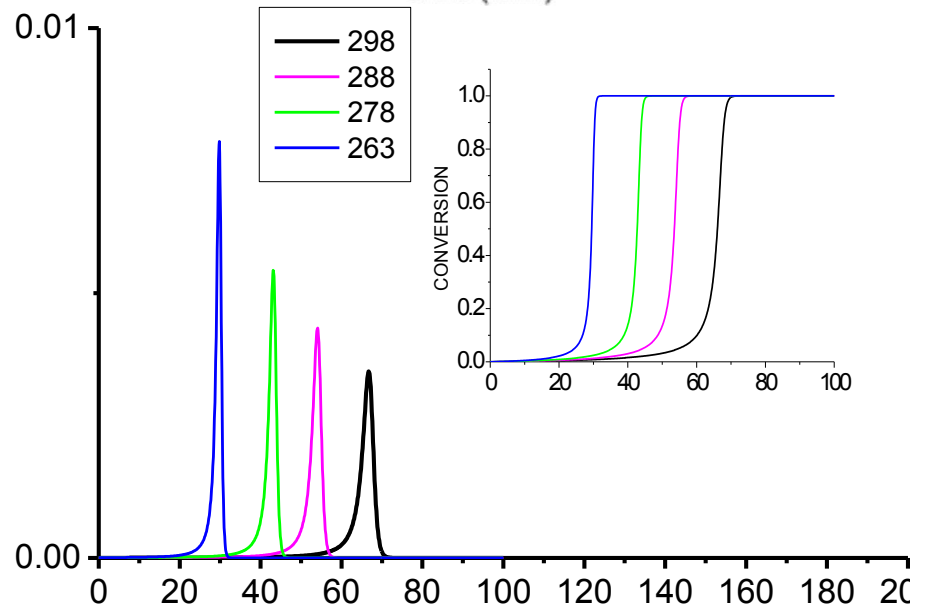
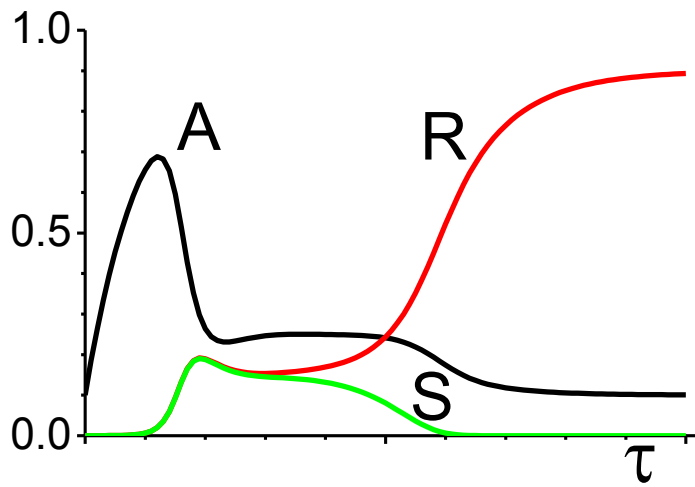
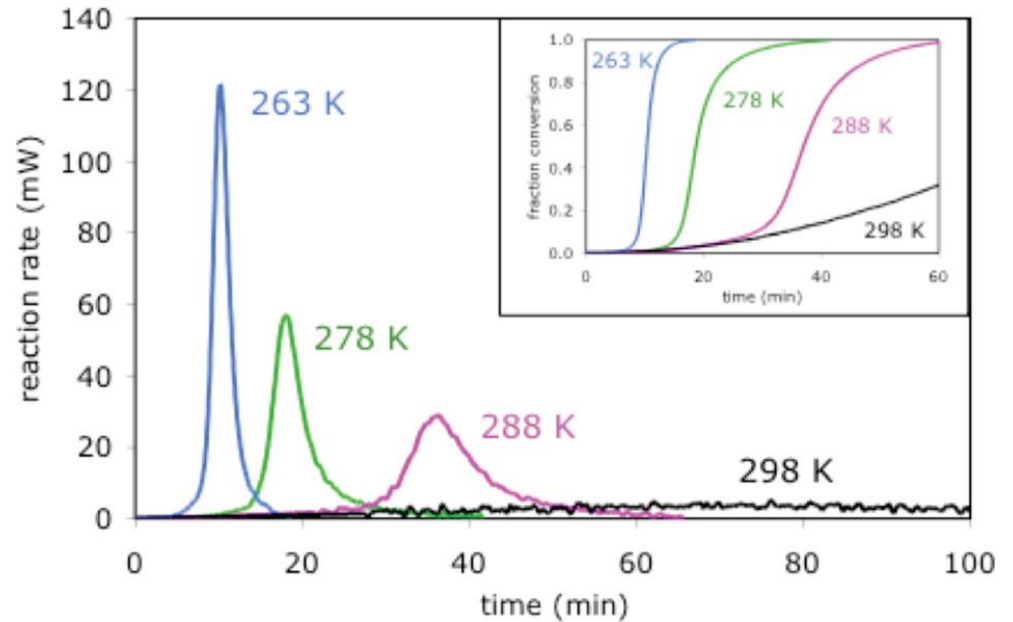
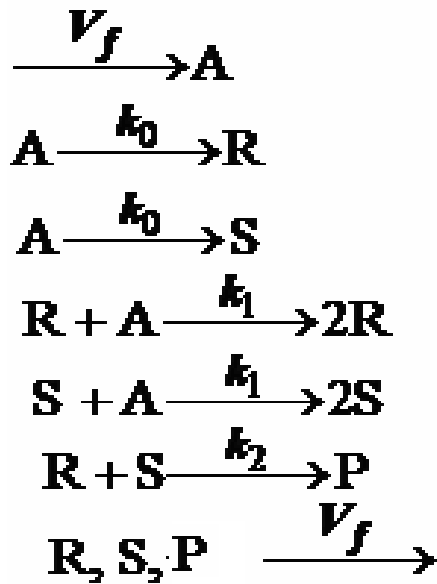
$$ee = \frac{|[R] - [S]|}{[R] + [S]}$$

Реакция Соаи



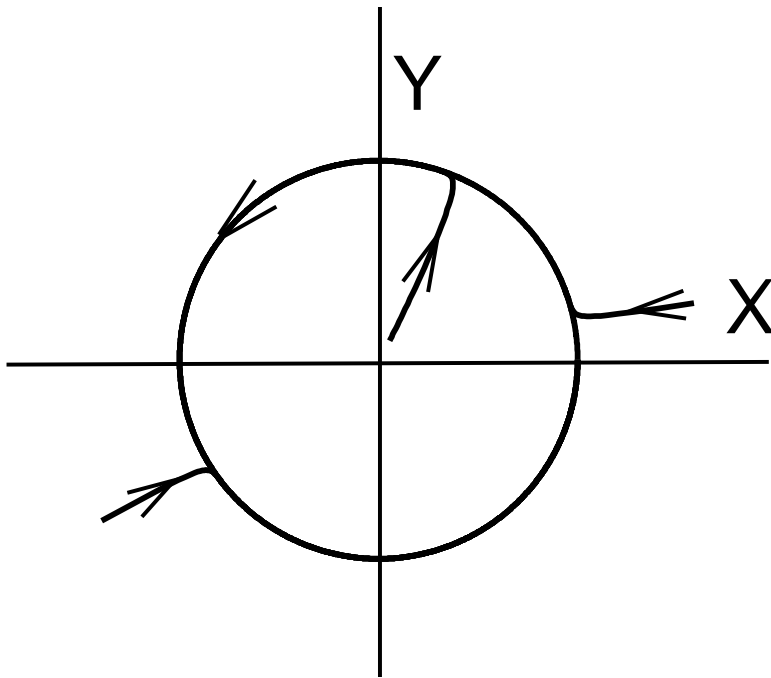
$ee_o, \%$	$C/C0$	$ee_{exp}, \%$
5E-5	126	57
5E-4	101	76
0.005	101	86
20.4	11	87
41.2	11	92
57	51	99

Схема Франка



Замкнутые фазовые траектории

Пример Пуанкаре



$$\frac{dX}{dt} = Y + X(1 - X^2 - Y^2)$$

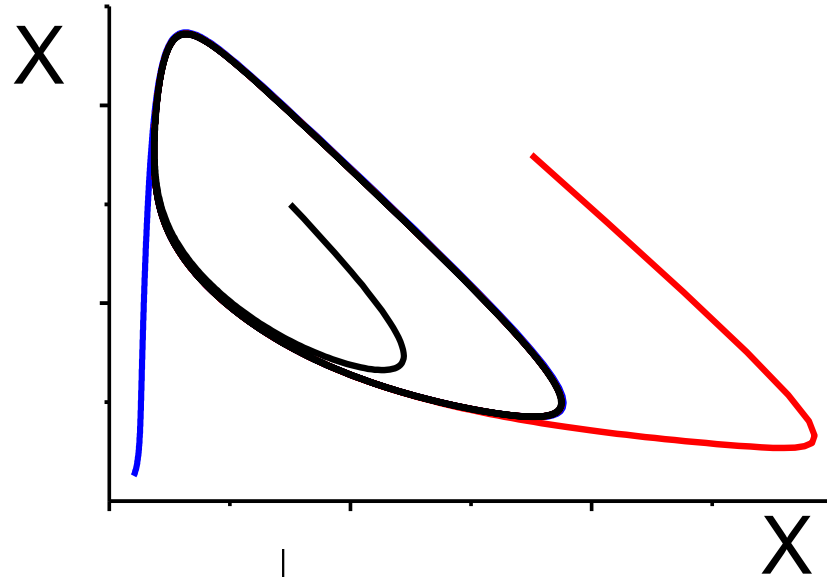
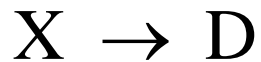
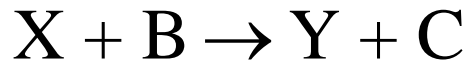
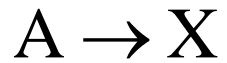
$$\frac{dY}{dt} = -X + Y(1 - X^2 - Y^2)$$

$$\frac{dr}{dt} = r(1 - r^2)$$

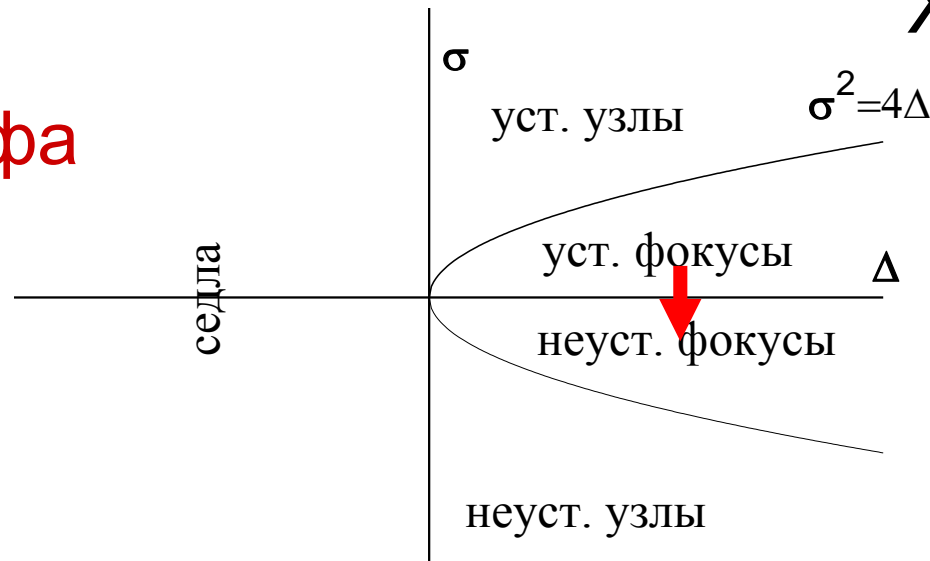
$$\frac{d\theta}{dt} = -1$$

Предельный цикл

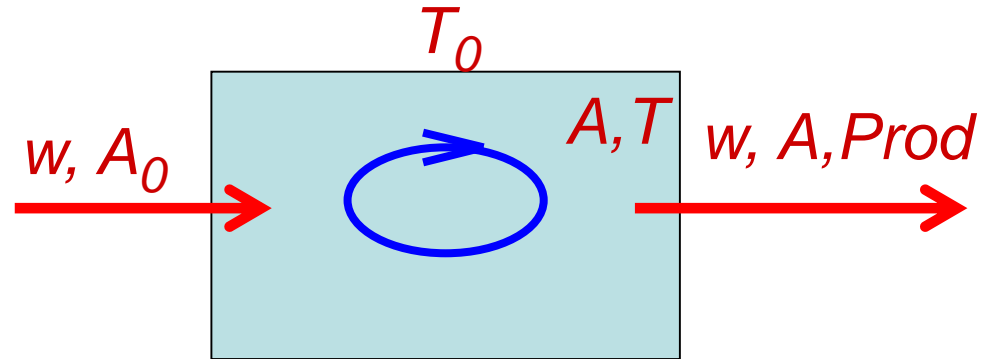
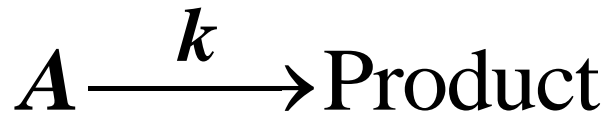
Брюсселятор



Бифуркация
Андронова-Хопфа



Реактор идеального смешения

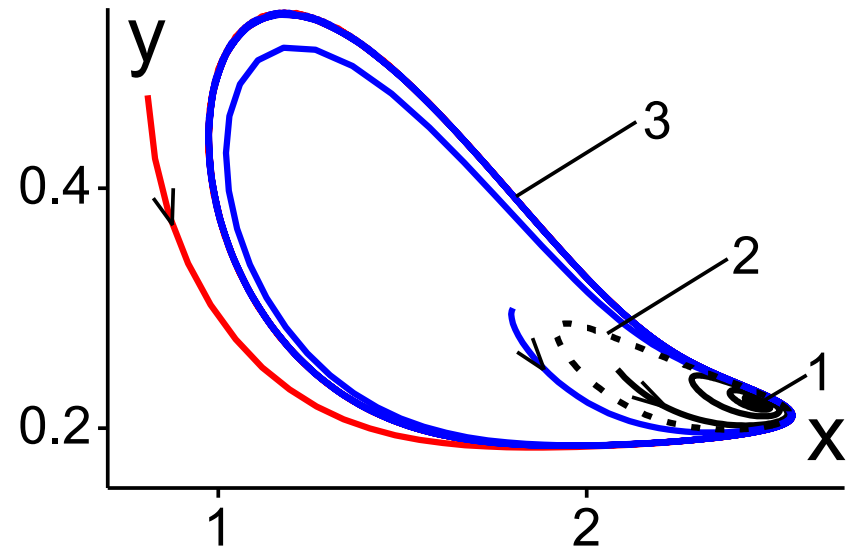


безразмерная концентрация:

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

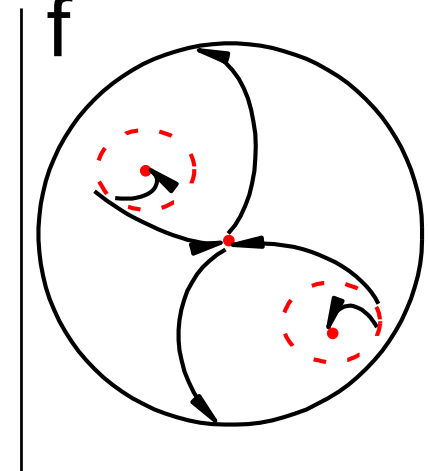
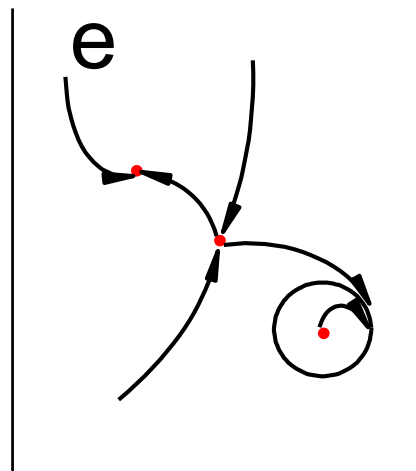
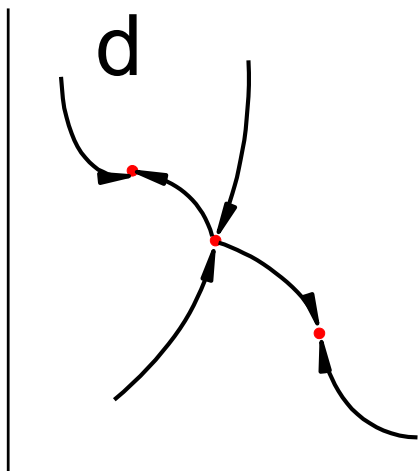
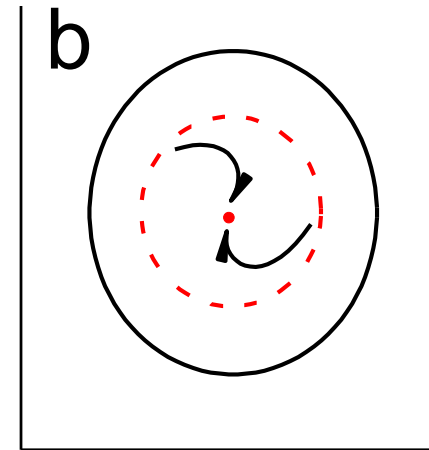
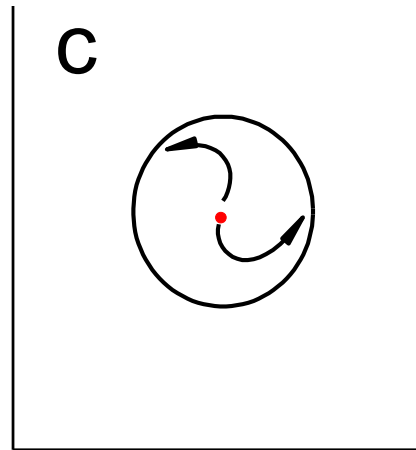
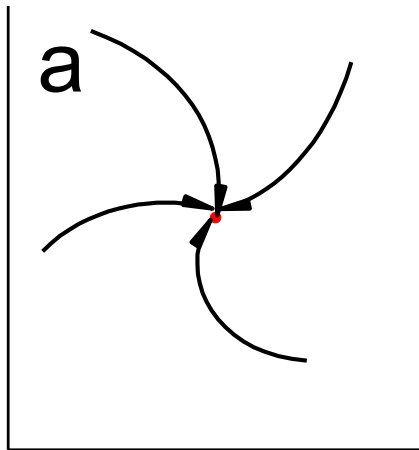
безразмерная температура:

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



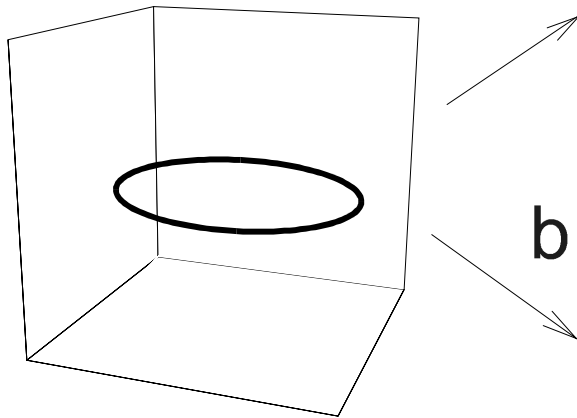
Число стационарных состояний

Бифуркация Хопфа

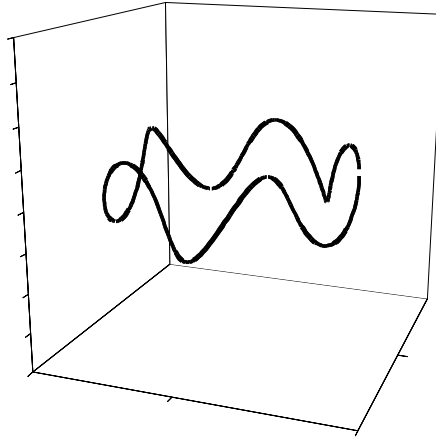


Размерность аттракторов

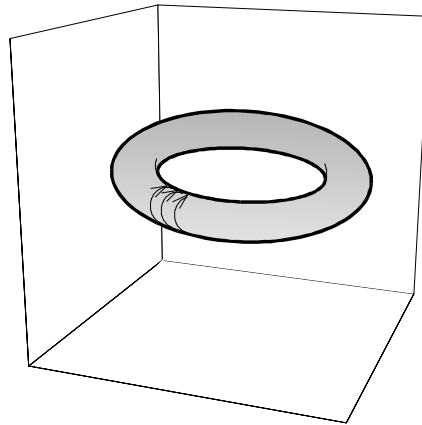
$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{m}{n}$$



a

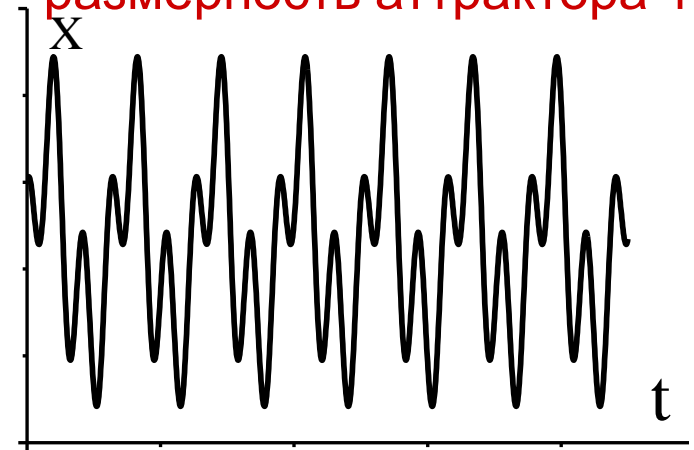


b

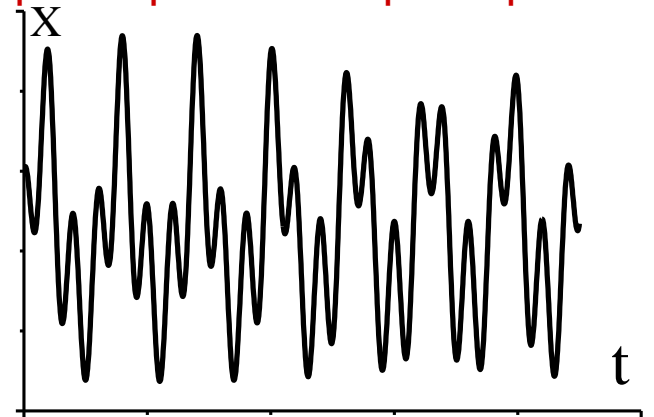


$$\frac{T_1}{T_2} \neq \frac{m}{n}$$

Периодическая
кинетика,
размерность аттрактора 1



Квазипериодическая
кинетика,
размерность аттрактора 2



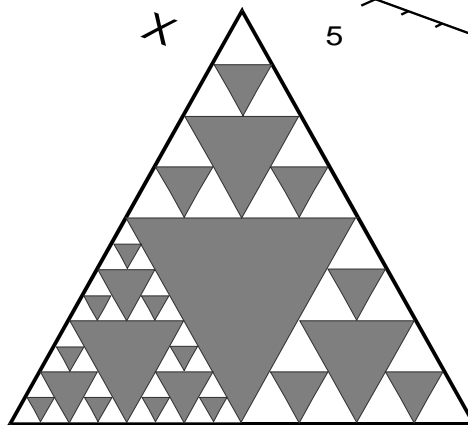
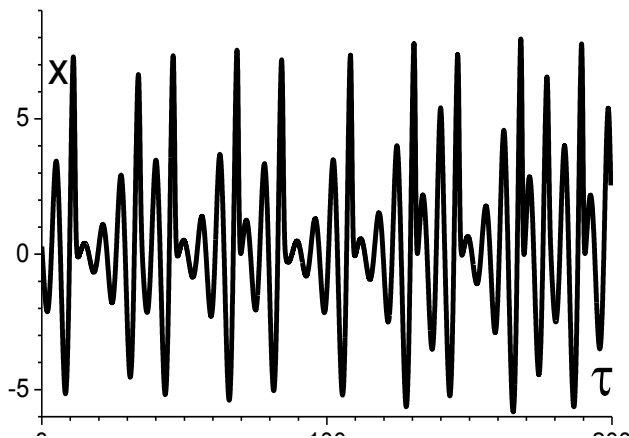
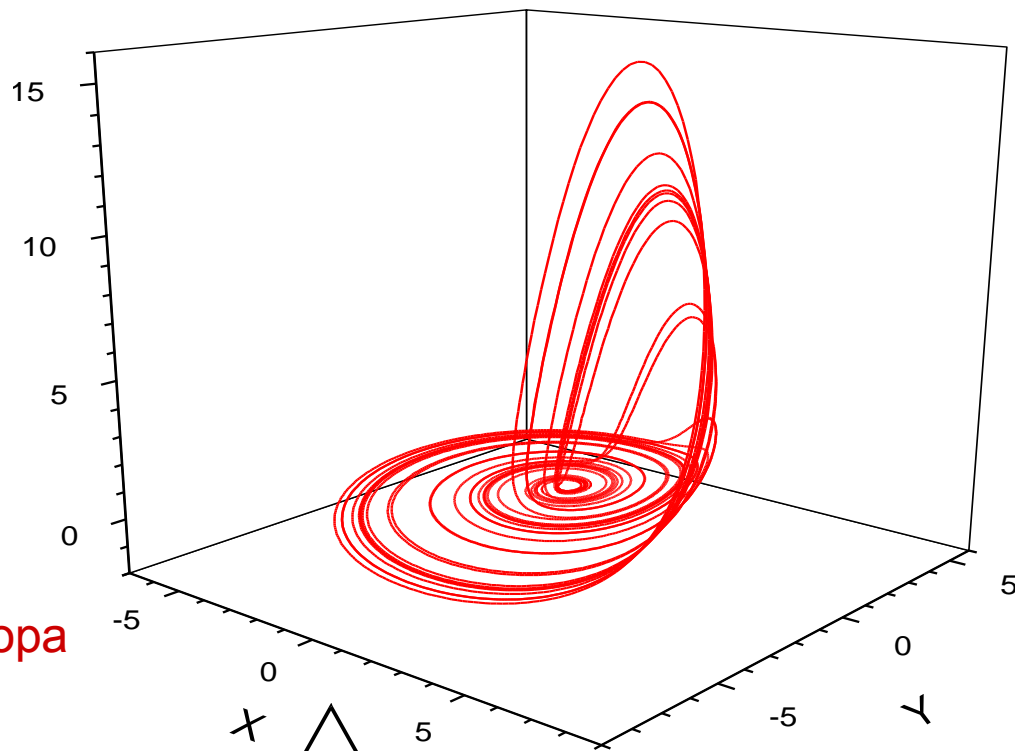
Динамический хаос

$$\frac{dx}{d\tau} = -(y + z)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = x + ay$$

$$\frac{dz}{d\tau} = bx - cz + xz$$

Странный аттрактор (Лоренца).
Апериодическая кинетика,
фрактальная размерность аттрактора

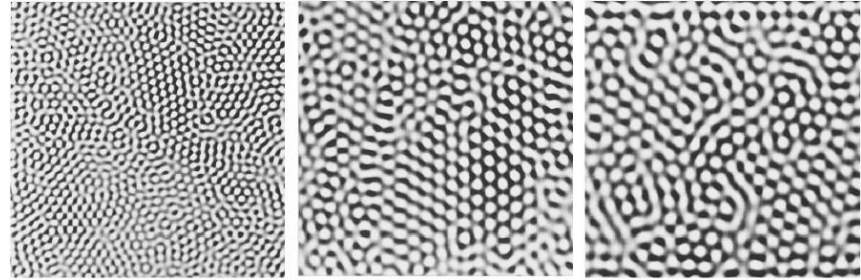


Структуры Тьюринга

Задача реакция-диффузия

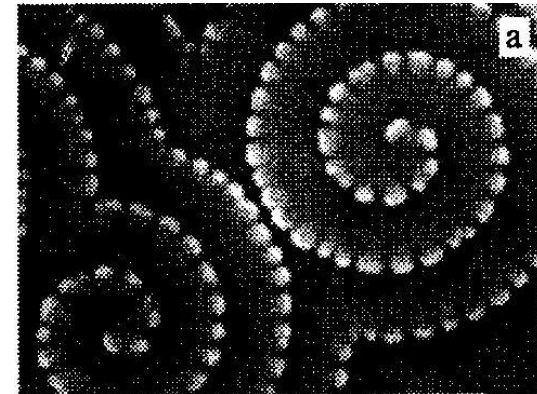
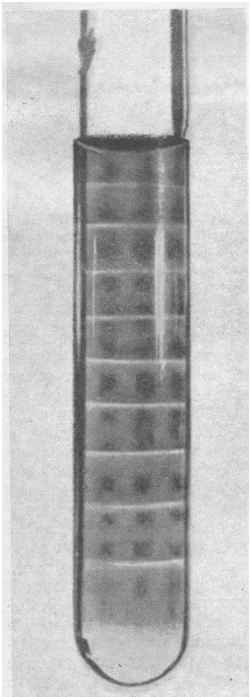
$$\frac{\partial X}{\partial t} = A + X^2Y - BX - X + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2}$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = BX - X^2Y + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2}$$



хлорит-иодид-малоновая кислота

Реакция Белоусова-Жаботинского

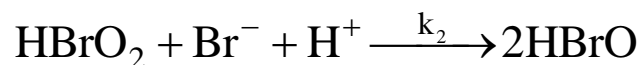


В обращенных эмульсиях

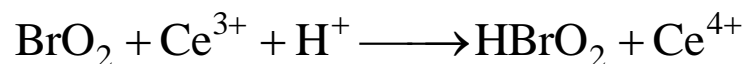
ФИЛЬМЫ

Реакция Белоусова-Жаботинского:

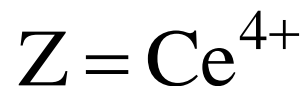
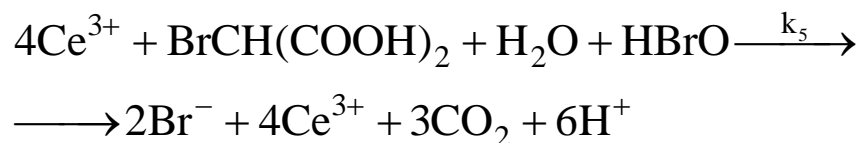
высокая концентрация бромид-иона: $\text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + 2\text{H}^+ \xrightarrow{k_1} \text{HBrO}_2 + \text{HBrO}$



низкая концентрация бромид-иона: $\text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \longrightarrow 2\text{BrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



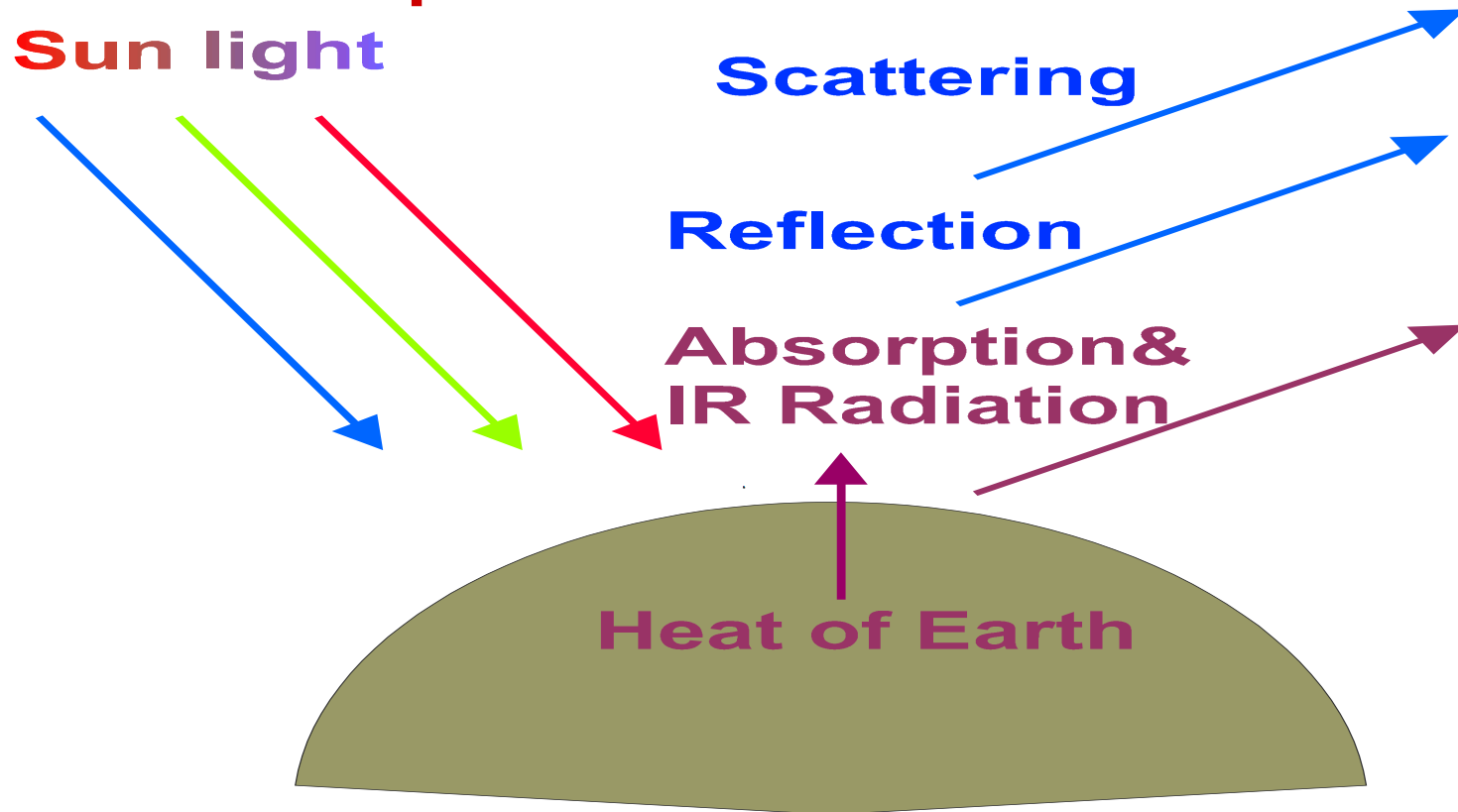
реакция регенерации:



Динамические структуры:

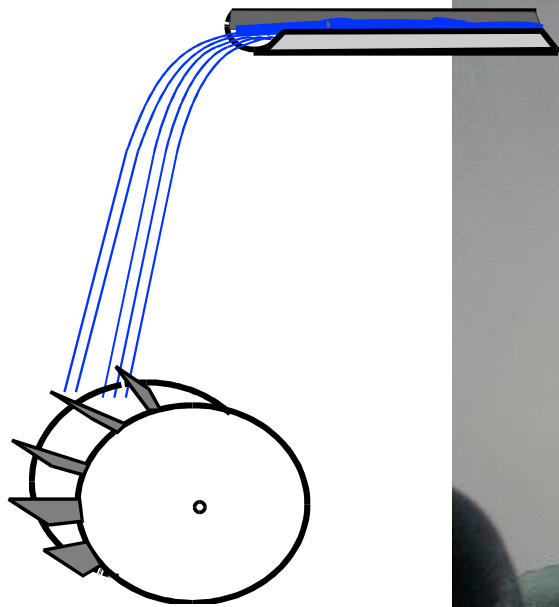
- циркуляция в атмосфере и в океане
(метеорология)
- тектоника земной коры, породообразование
(геология)
- биосфера, возникновение жизни
- живой организм
(физиологические ритмы, дифференциация тканей)

Энергетика планеты

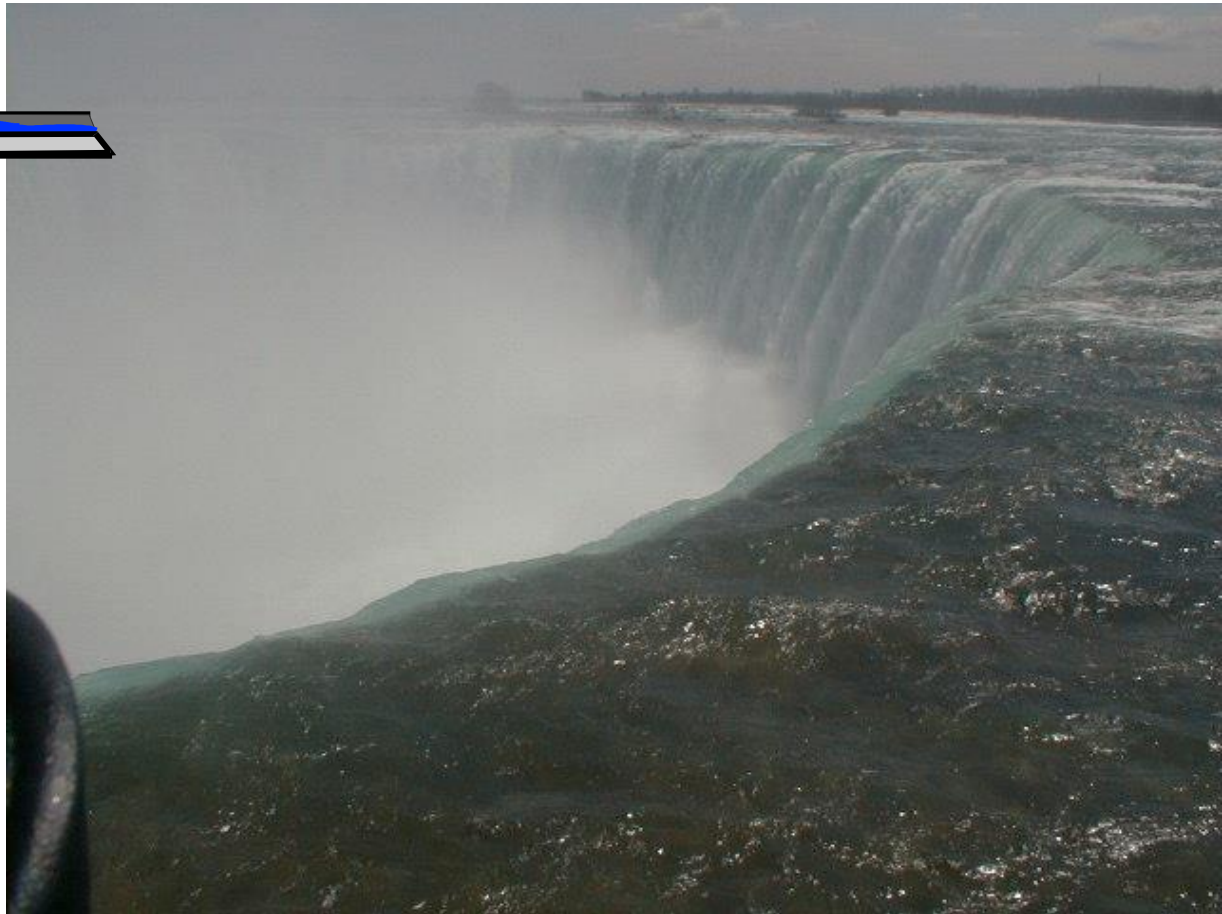


Биосфера представляет собой реактор, находящийся в потоке энергии

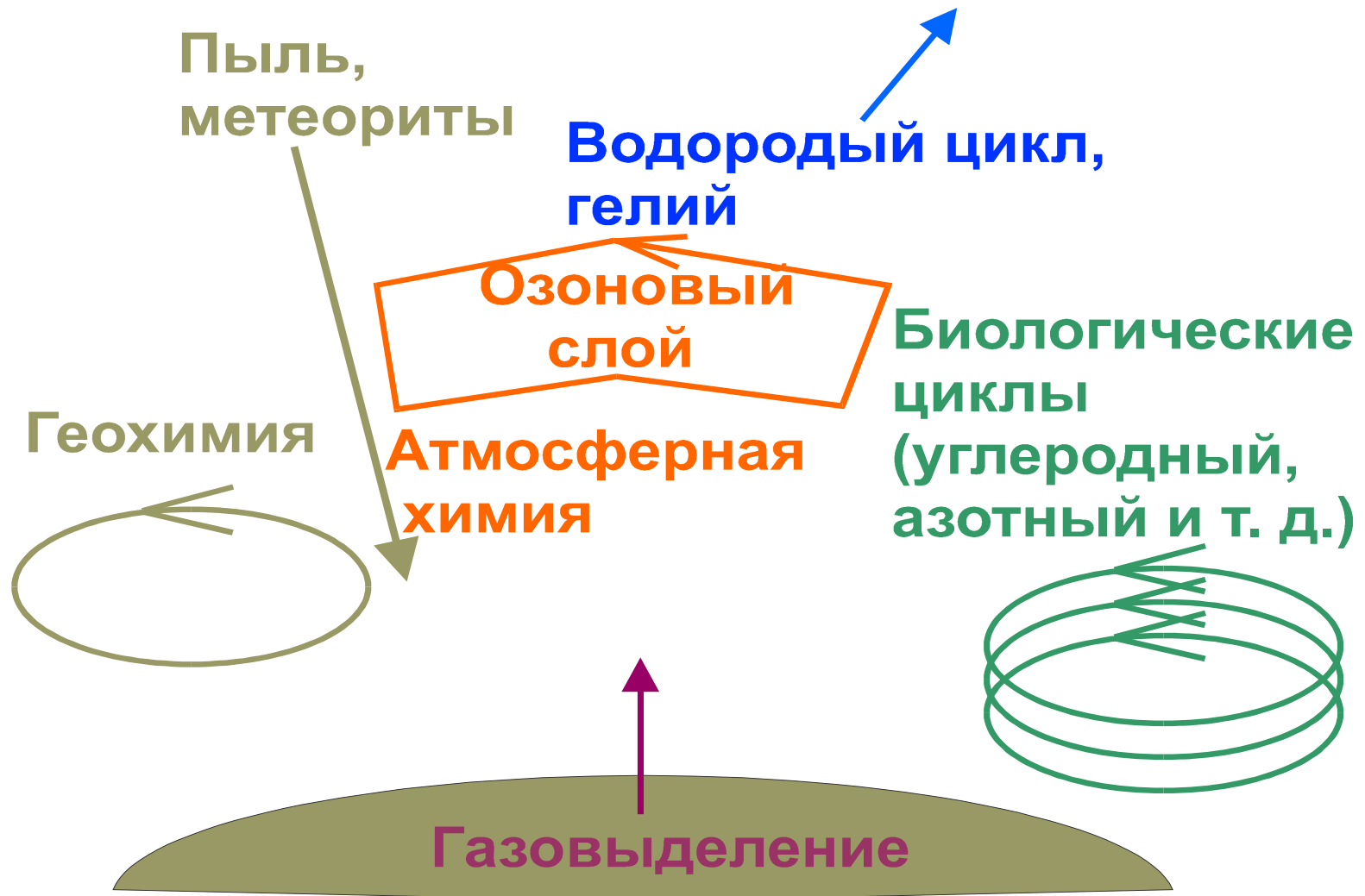
Биосфера и все живые существа
используют лишь малую часть
протекающей через реактор энергии



ЖИЗНЬ

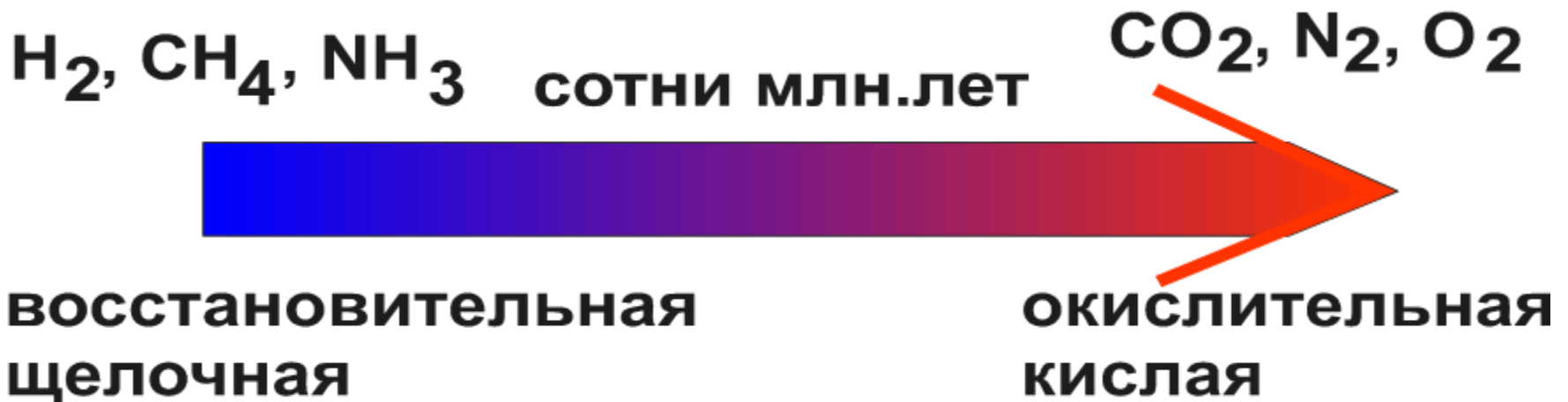


Биосфера – реактор в потоке вещества



Эволюция химических условий

Восстановительная среда на ранней Земле.
Значительный запас органических веществ.
Причина изменений – истечение водорода



небиологическая фотохимия –
второй источник неравновесности биосферы

Заключение

1. Неравновесная термодинамика – термодинамическая ветвь
2. Бифуркация – качественное изменение поведения вдали от равновесия
3. Метод - анализ нелинейных кинетических уравнений
4. Нелинейность, обратная связь - условия нестандартного кинетического поведения
5. Диссипативные структуры – во времени и в пространстве

Фильм - пространственные структуры при гетерогенных реакциях

Можно посмотреть также в Нобелевской лекции Герхарда Ертла 2007

http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2007/ertl-lecture.html