

Лекция 4

# Кинетика нелинейных процессов

Воробьев А.Х.

2012

# Неравновесная термодинамика

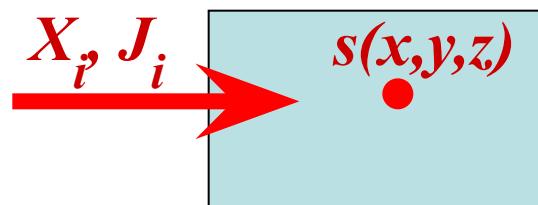
равновесная термодинамика:

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

неравновесная термодинамика

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

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



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

$$J_i = J_i(x_1, \dots, x_i, \dots)$$

Линейное приближение:

$$\sigma = \sum L_{ij} X_i X_j$$

Соотношение Онзагера

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

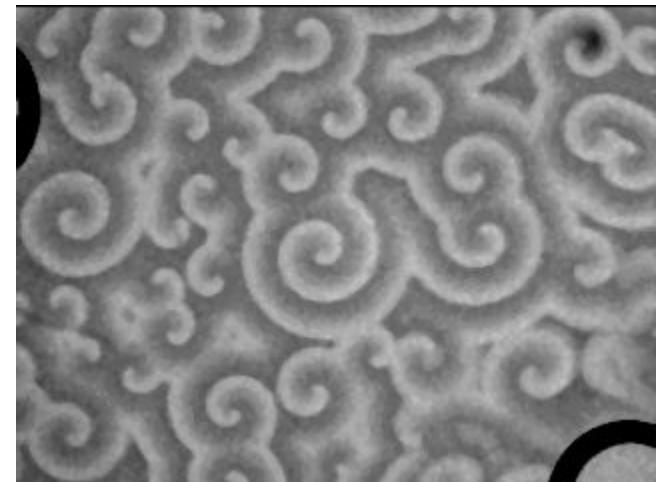
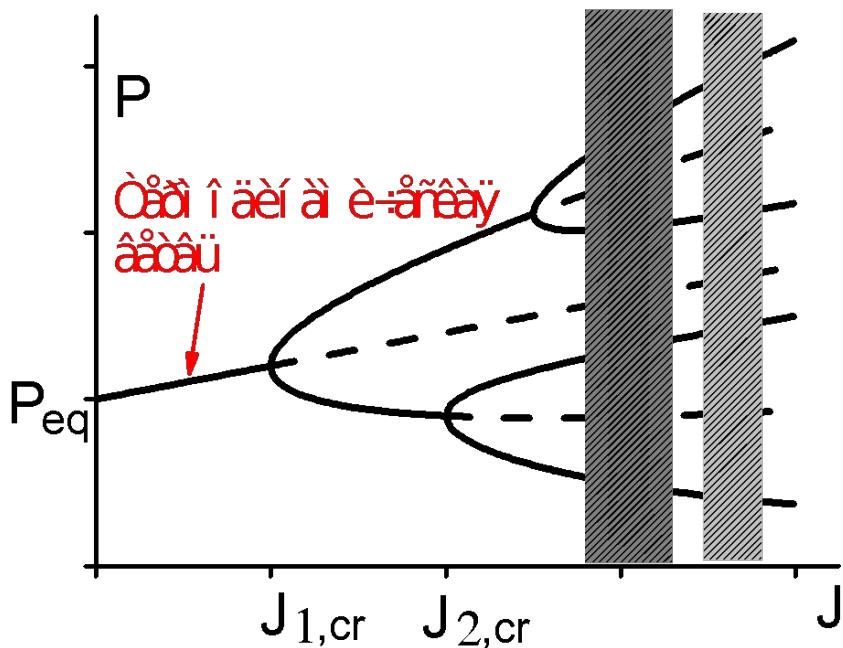
Химическая реакция:

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

переход к химической кинетике

# Нетривиальное поведение химических систем

1. Критические явления (бифуркции)
2. Мультистабильность
3. Колебания
4. Пространственные структуры
5. Динамический хаос



# Качественный анализ

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

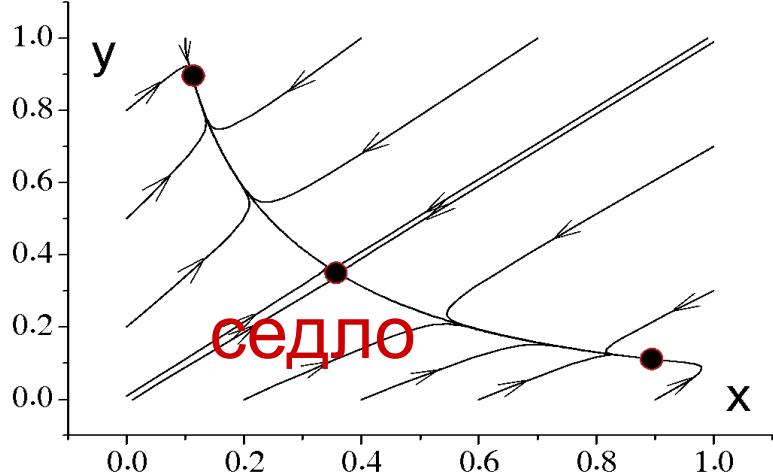
$$\frac{dY}{dt} = Q(X, Y)$$

Линейный анализ  
устойчивости

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

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

узел



седло

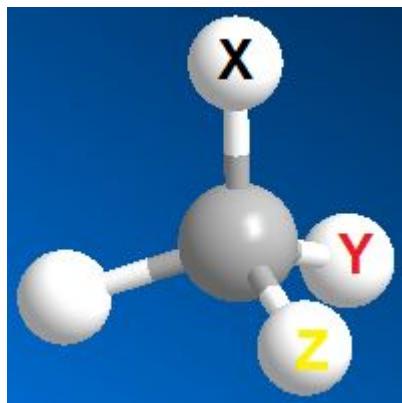
фокус



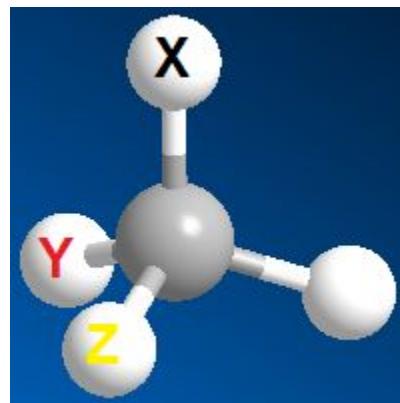
# Пример - энантиоселективность

R, S – энантиомеры

реакция



+

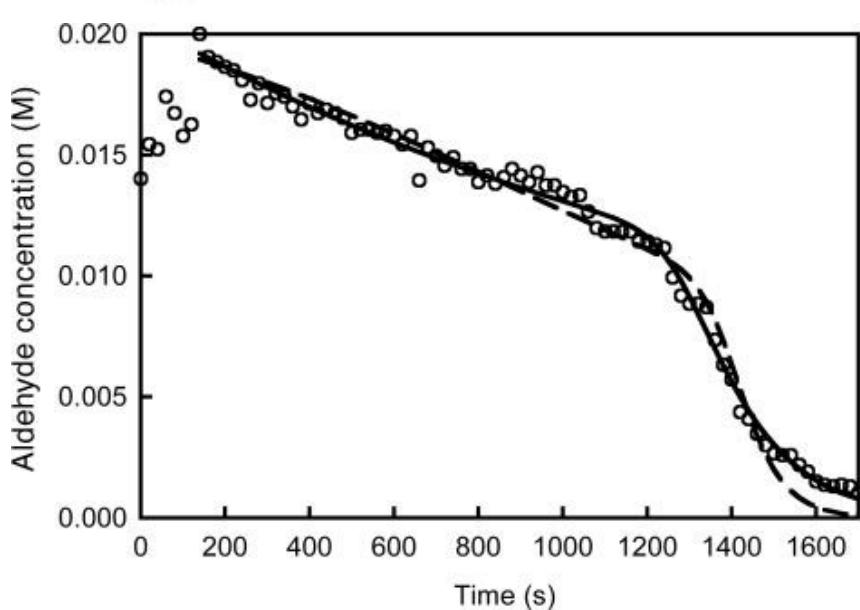
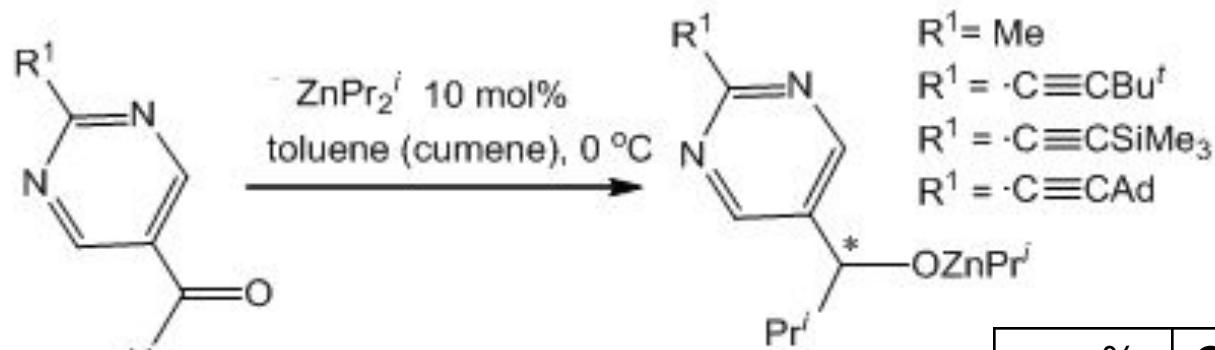


рацемическая смесь

энантиомерный избыток:

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

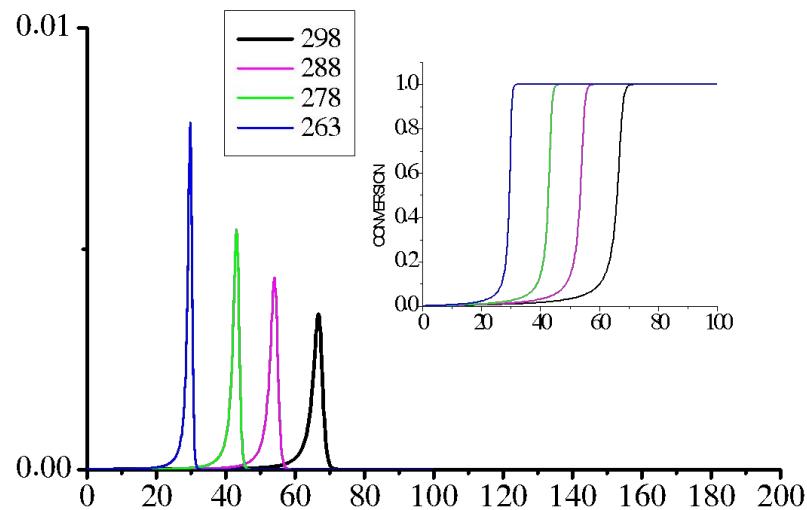
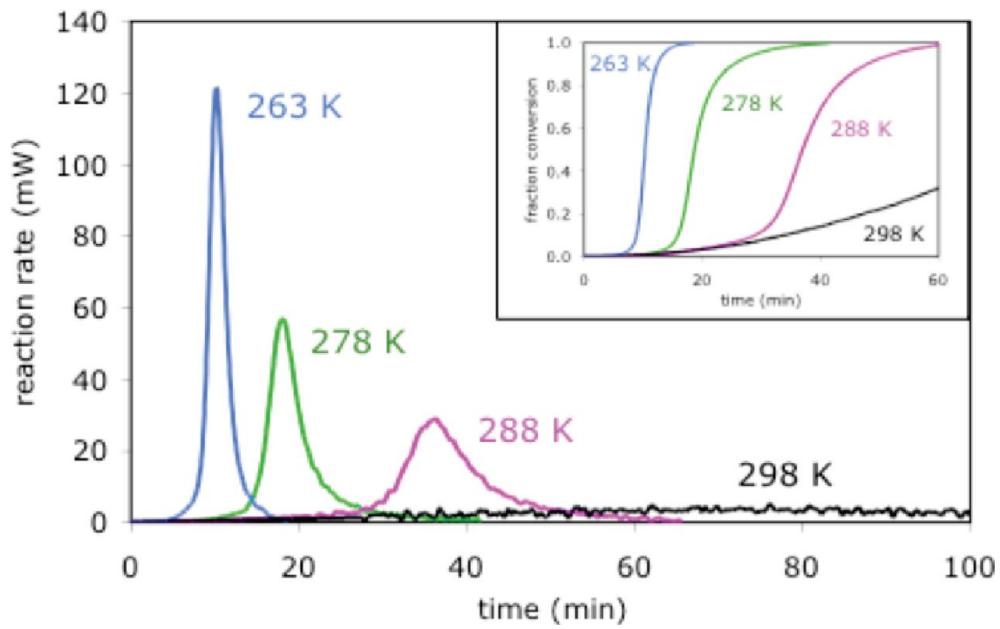
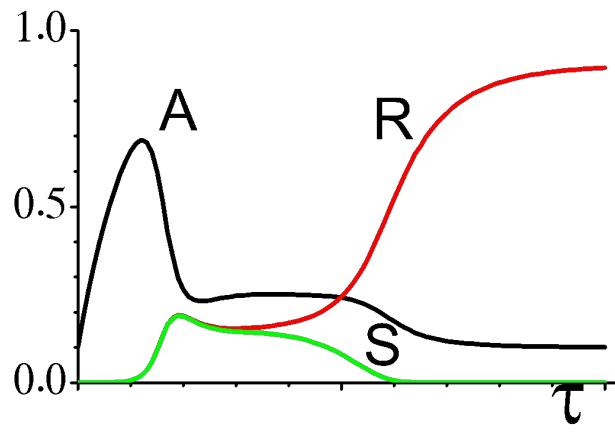
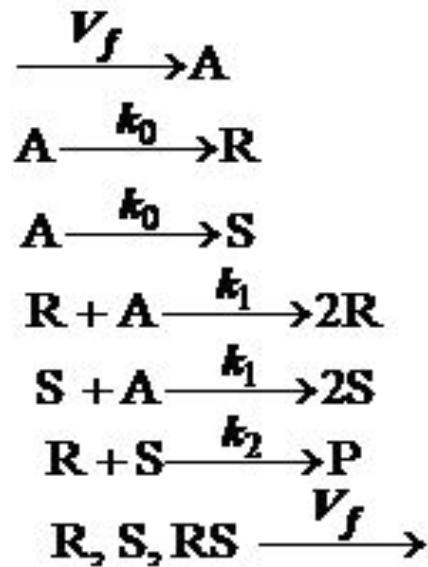
# Реакция Соаи



$\text{R}^1 = \text{Me}$   
 $\text{R}^1 = \text{C}\equiv\text{CBu}^t$   
 $\text{R}^1 = \text{C}\equiv\text{CSiMe}_3$   
 $\text{R}^1 = \text{C}\equiv\text{CAd}$   
 $\text{OZnPr}^i$

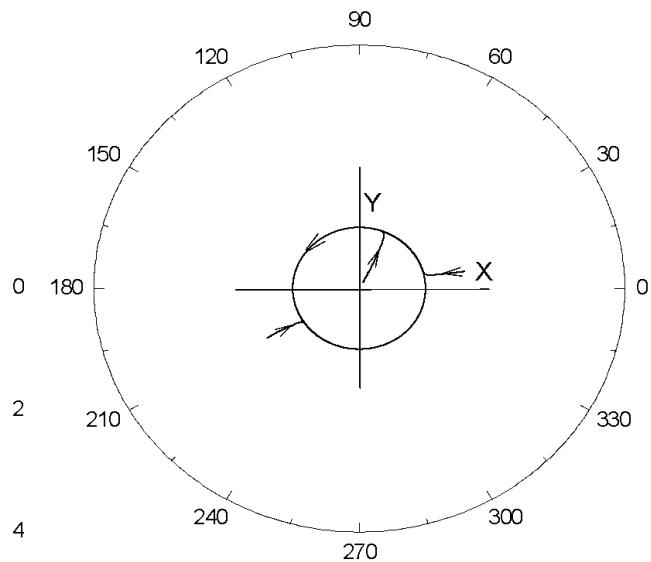
$\text{ee}_o, \%$	$\text{C/C}0$	$\text{ee}_{\text{exp}}, \%$
5E-5	126	57
5E-4	101	76
0.005	101	86
20.4	11	87
41.2	11	92
57	51	99

# Схема Франка



# Замкнутые фазовые траектории

## Пример Пуанкаре



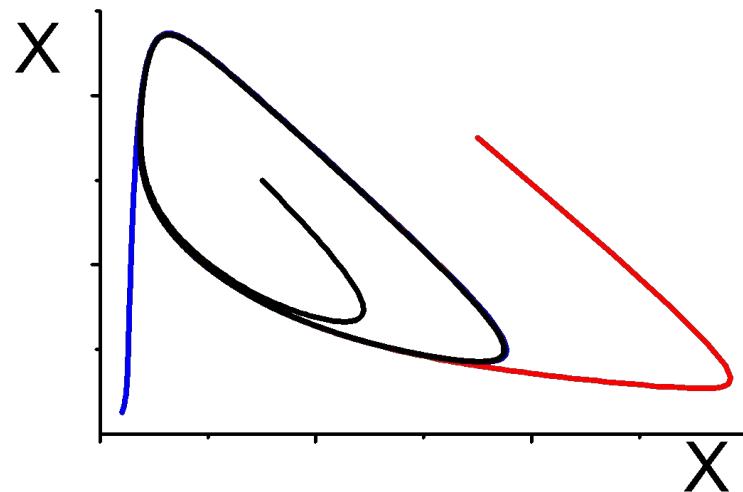
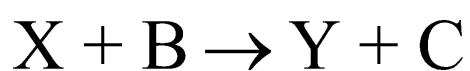
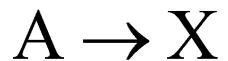
$$\frac{dX}{dt} = Y + X(1 - X^2 - Y^2)$$

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

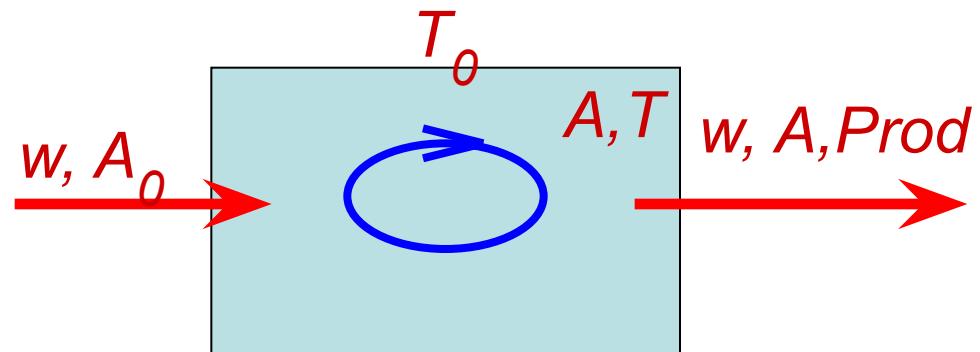
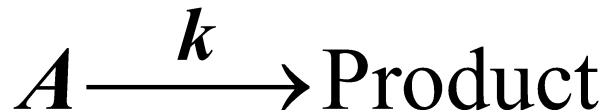
$$\frac{dr}{dt} = r(1 - r^2)$$

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

# Брюсселятор



# Реактор идеального смешения

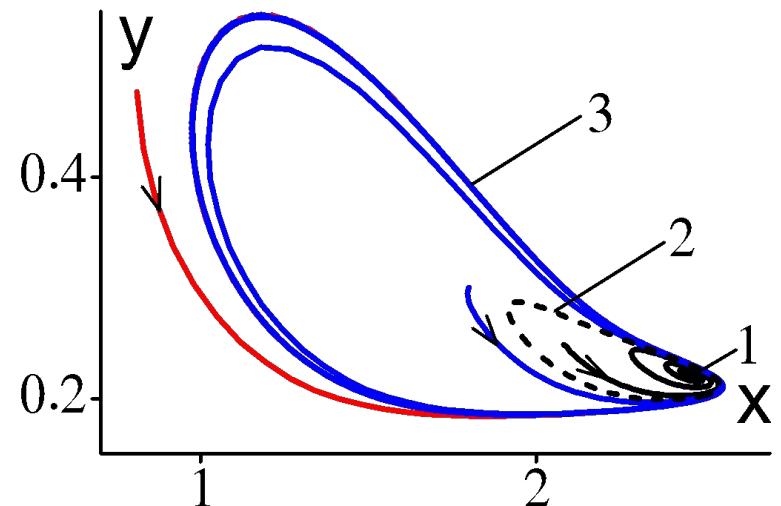


безразмерная концентрация:

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

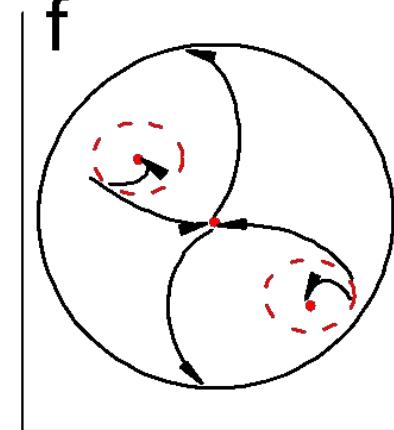
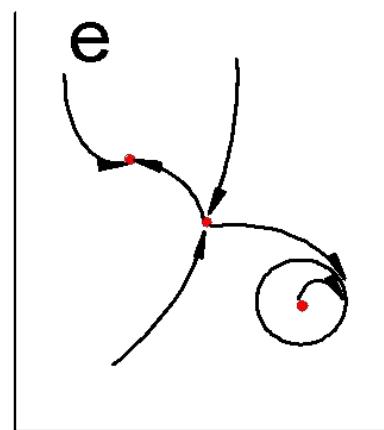
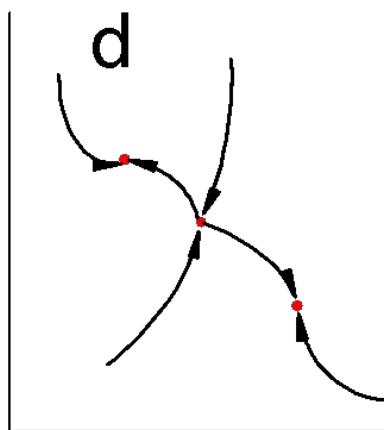
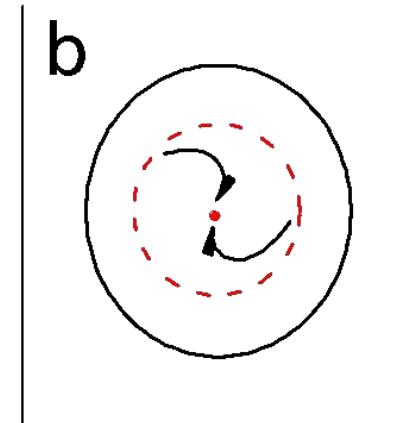
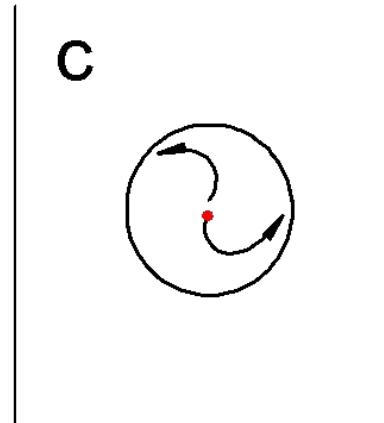
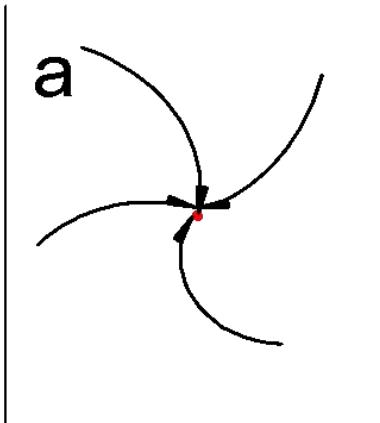
безразмерная температура:

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



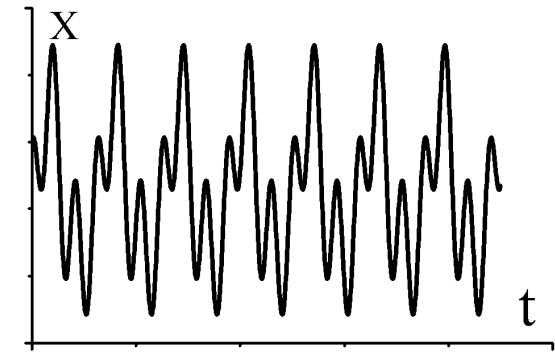
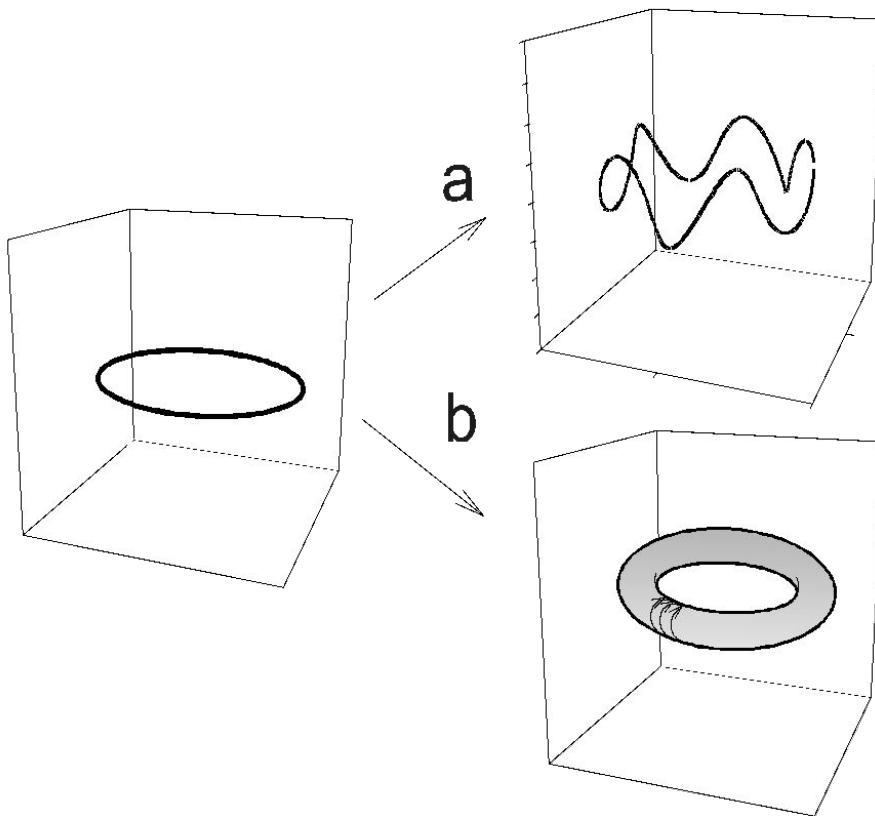
# Число стационарных состояний

## Бифуркация Хопфа

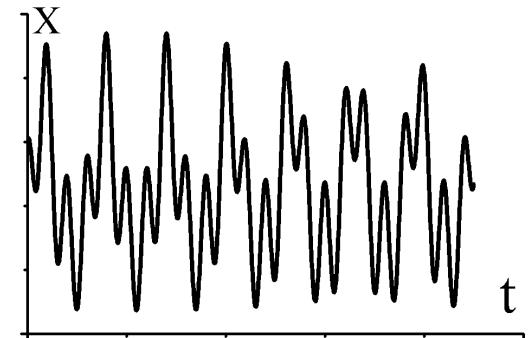


# Размерность аттракторов

Периодическая  
кинетика,  
размерность аттрактора 1



Квазипериодическая  
кинетика,  
размерность аттрактора 2



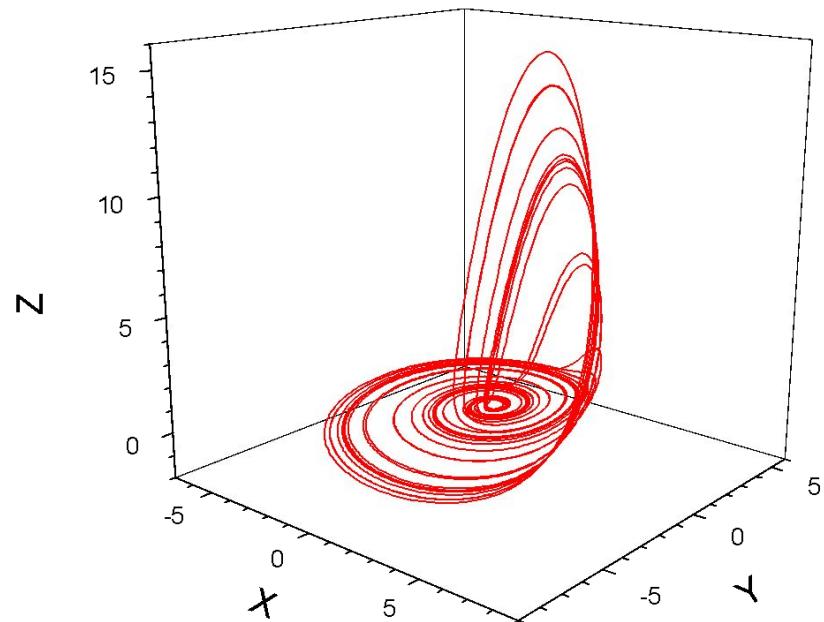
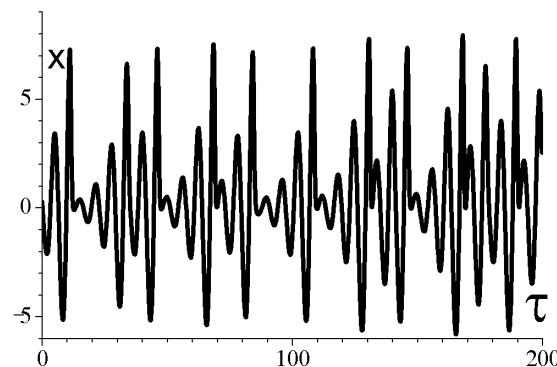
# Динамический хаос

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

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

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

Апериодическая кинетика,  
фрактальная размерность аттрактора

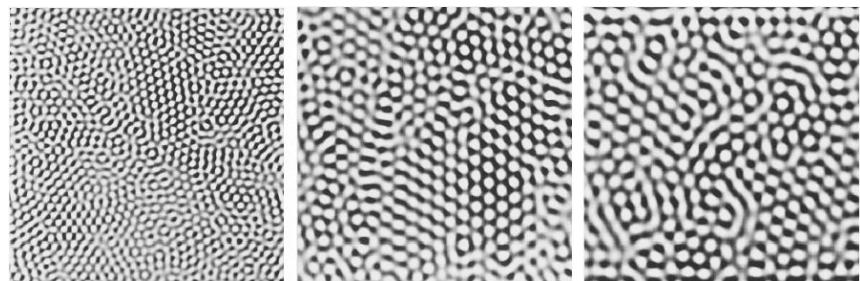


# Структуры Тьюрина

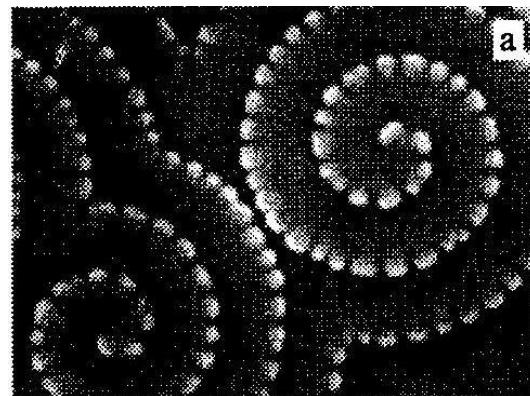
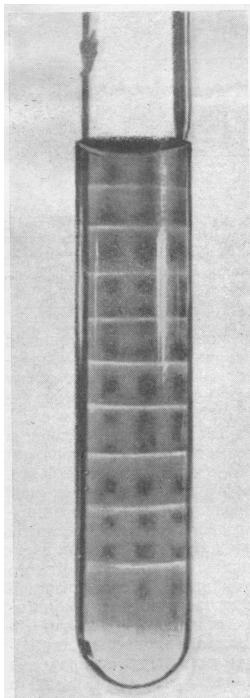
Задача реакция-диффузия

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

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



хлорит-иодид-малоновая кислота



Реакция Белоусова-Жаботинского

В обращенных эмульсиях

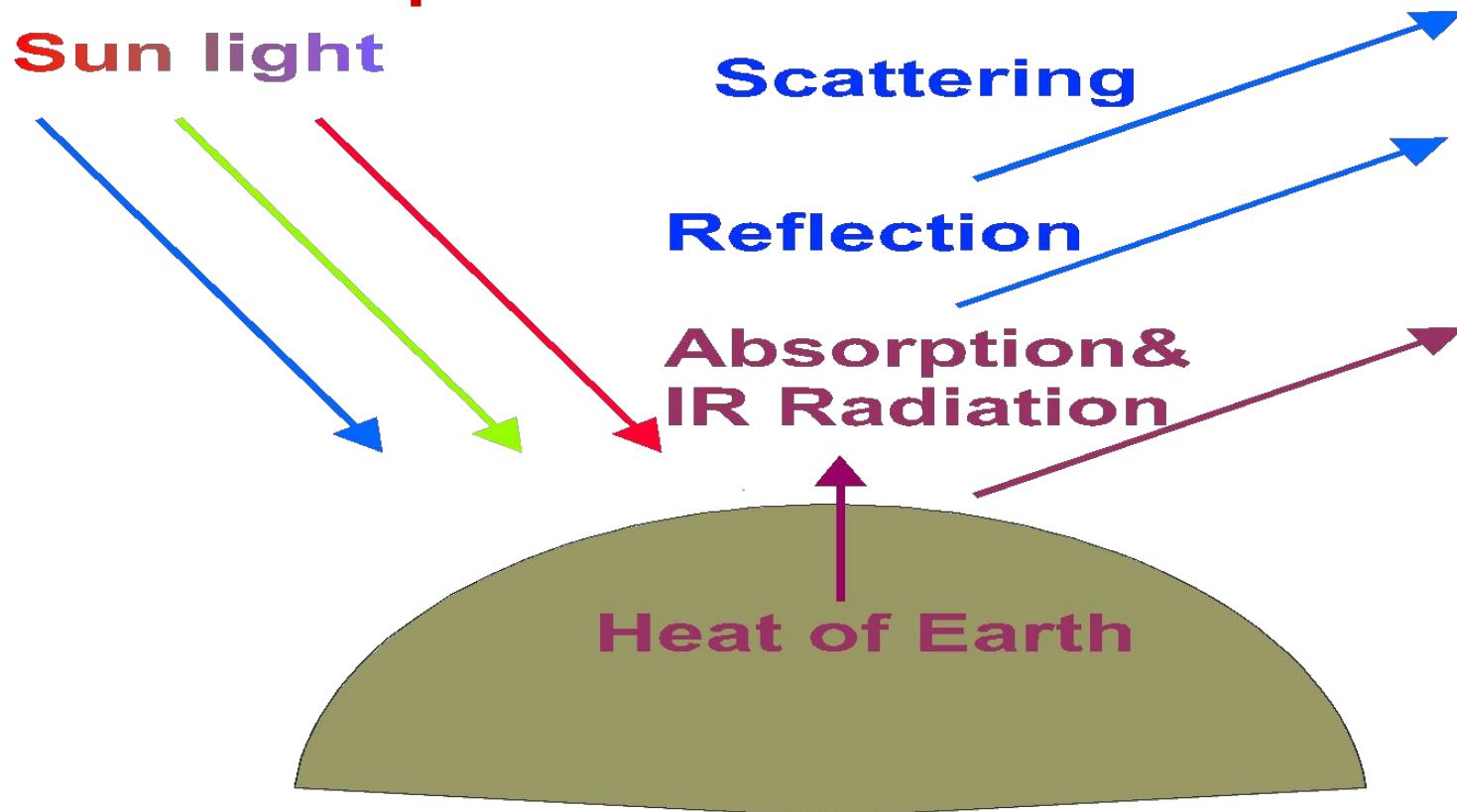
# Динамические структуры:

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

# ЖИЗНЬ и ее возникновение с точки зрения физической химии



# Энергетика планеты

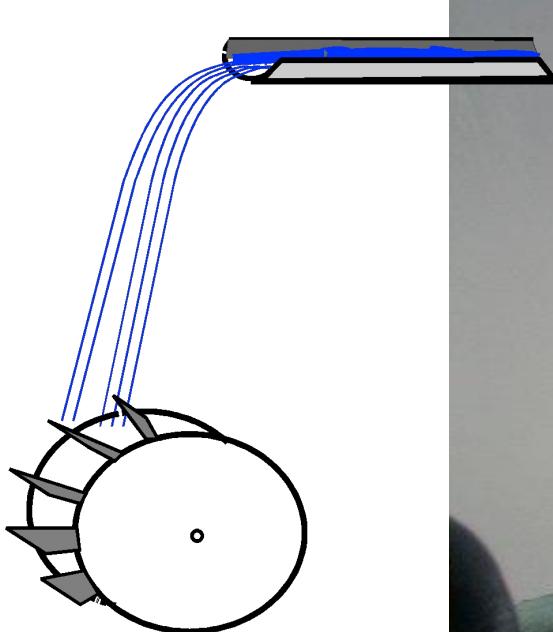


Биосфера представляет собой  
реактор, находящийся в потоке энергии

# Некоторые данные

- Энергия солнечного облучения Земли  
 $6.3 \cdot 10^{21}$  кДж за год
- Доля энергии, запасаемой растениями по отношению к падающей на них - 1%
- Масса биологических материалов  
на Земле -  $(1.8 - 2.4) \cdot 10^{12}$  т сух.в.
- Их энергосодержание  $\sim 5 \cdot 10^{19}$  кДж
- Масса (нефть+уголь+газ)  $\sim 10^{13}$  т
- Масса кислорода в атмосфере  $1 \cdot 10^{15}$  т

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



ЖИЗНЬ



# Биосфера – реактор в потоке вещества



# Атмосфера планет

- Состав Солнца:  
водород – 90%, гелий – 9% , тяж. эл.- 1%.
- Атмосфера Юпитера: водород, гелий (99%),  
метан, аммиак, этан, вода

## ПРОШЛОЕ ЗЕМЛИ:

- Атмосфера Титана (спутник Сатурна): азот – 85%,  
аргон (6-12%), метан (3-6%), CO<sub>2</sub>,  
этан, пропан, этилен, HCN,  
(более 12 органических  
компонентов, до C7);

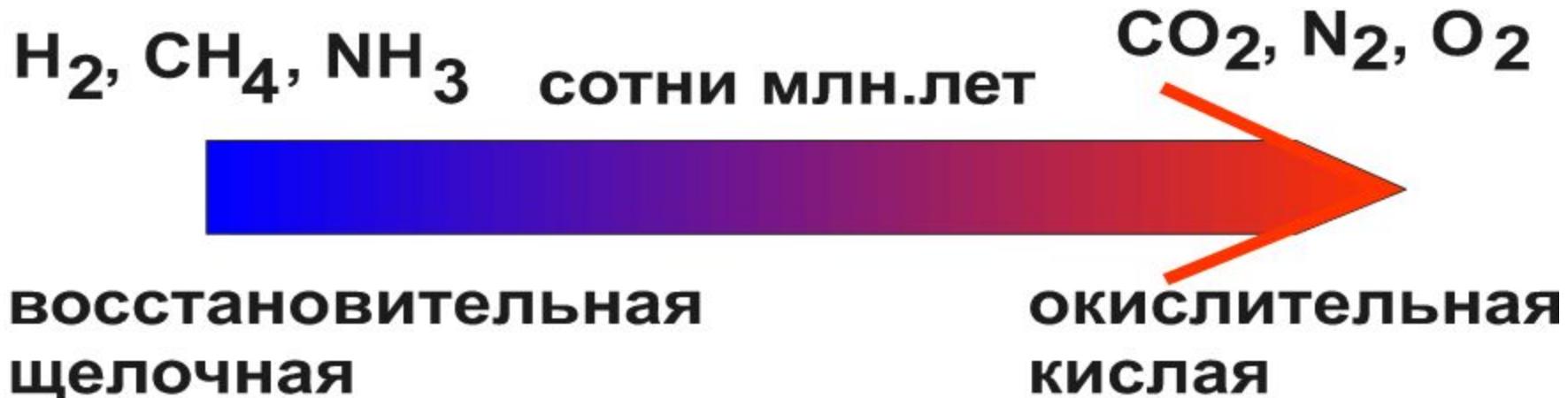
Предполагают озера из тяжелой органики.

## БУДУЩЕЕ ЗЕМЛИ:

- Атмосфера Венеры: CO<sub>2</sub> (97%), N<sub>2</sub> (3%),  
H<sub>2</sub>O (0.05%), CO, SO<sub>2</sub>, HCl,  
HF, O<sub>2</sub>, Ar, Ne, He (< 0.1%)

# Эволюция химических условий

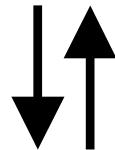
Восстановительная среда на ранней Земле.  
Значительный запас органических веществ.  
Причина изменений – истечение водорода



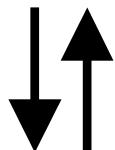
небиологическая фотохимия –  
второй источник неравновесности биосферы

# Кинетика: Система реакторов

Стратосферный  
реактор



Приземный  
реактор



Поверхность

Химия малых молекул:

H, H<sub>2</sub>, OH, HO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  
N<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, HONO<sub>2</sub>,  
O, O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, Cl, ClONO<sub>2</sub>, и др.

Мезосфера 40-80 км, 200-350K

Стратосфера 11-40 км, 200-300K

Молекулярная фотохимия,  
Активен свет  $250 < \lambda < 400$  нм  
Газовая фаза, 220-320K

Фотохимия комплексных  
соединений, фотоперенос  
электрона, растворы,  
сенсибилизаторы.

Активен свет  $300 < \lambda < 600$  нм

# Заключение

1. Неравновесная термодинамика – термодинамическая ветвь
2. Бифуркация – качественное изменение поведения вдали от равновесия
3. Метод - анализ нелинейных кинетических уравнений
4. Диссипативные структуры – во времени и в пространстве