

Лекция 4

Кинетика нелинейных  
процессов

Воробьев А.Х.

2012

# Неравновесная термодинамика

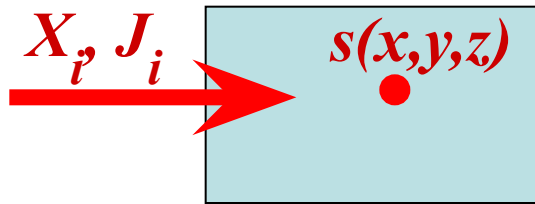
равновесная термодинамика:

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

неравновесная термодинамика

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

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



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

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

Линейное приближение:

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

Соотношение Онзагера

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

Химическая реакция:

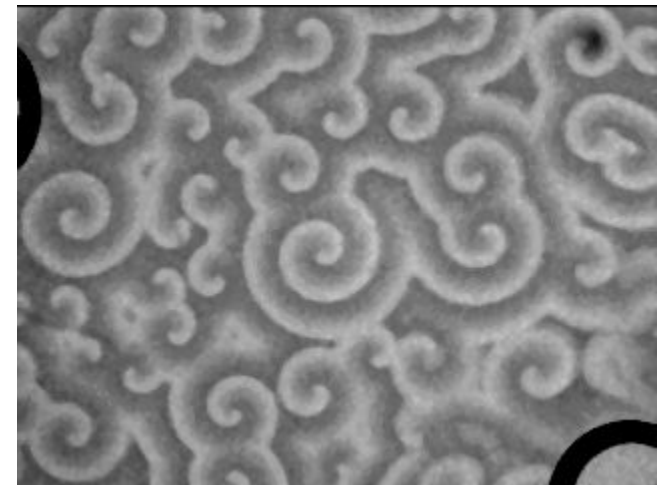
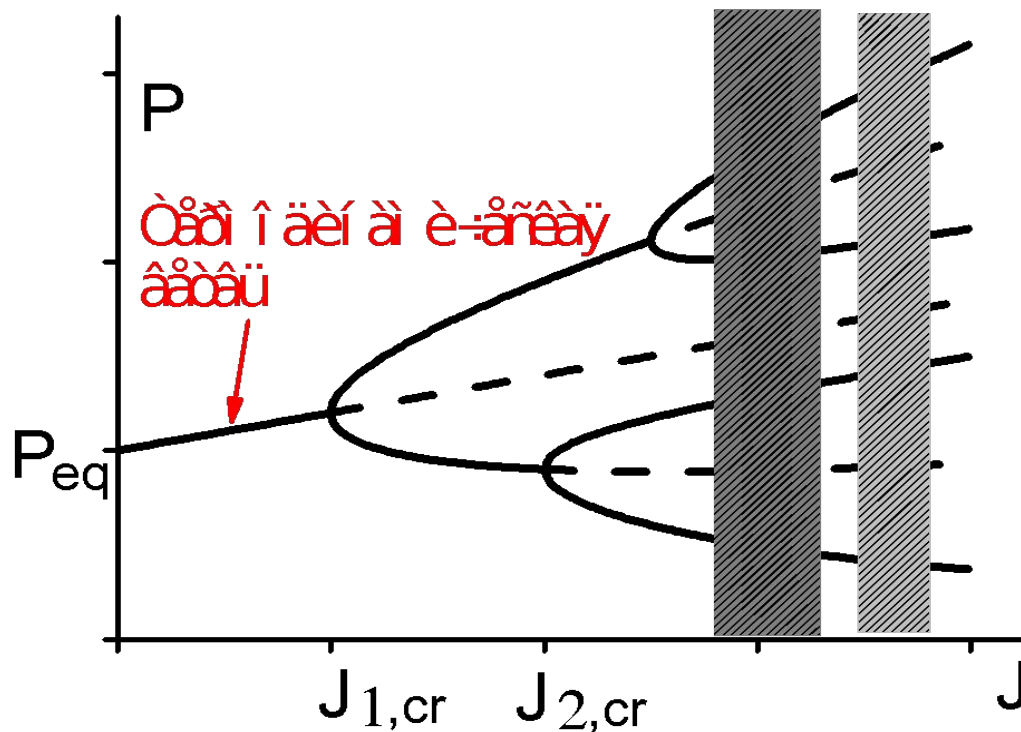
$$J_i = \frac{dc_i}{dt} = J_i(\Delta G_0, c_i, k_i, \dots)$$

переход к химической кинетике

# Нетривиальное поведение

## ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

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



# Качественный анализ

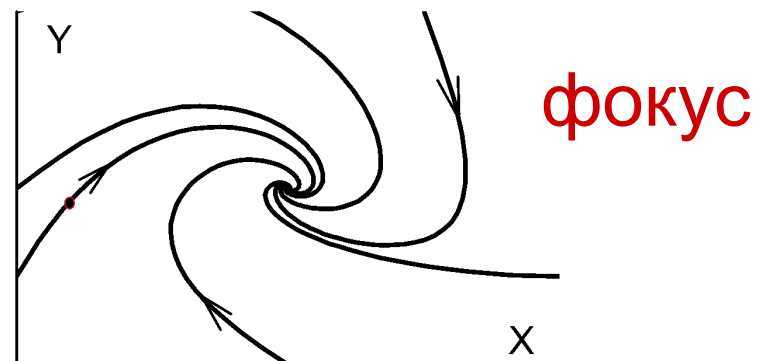
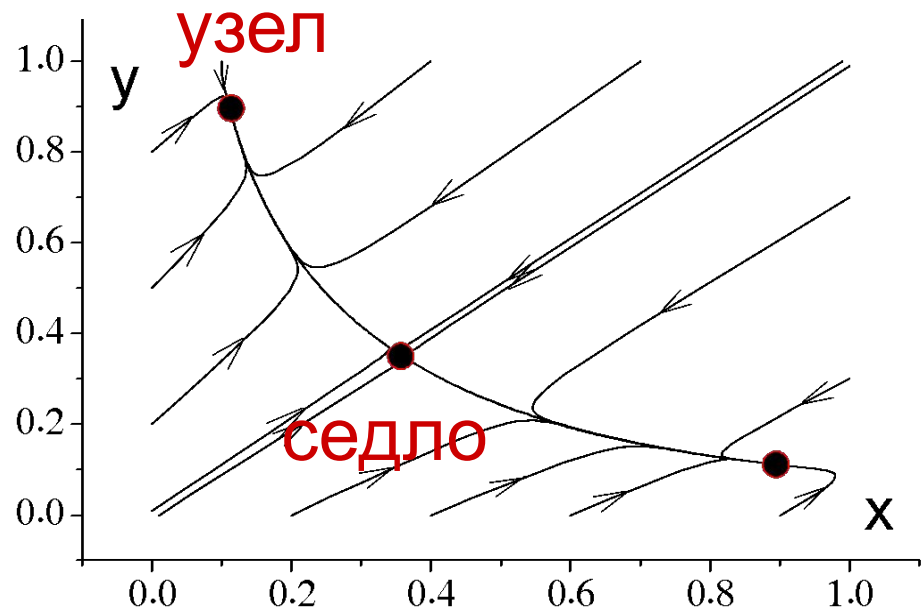
$$\frac{dX}{dt} = P(X, Y)$$

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

Линейный анализ  
устойчивости

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

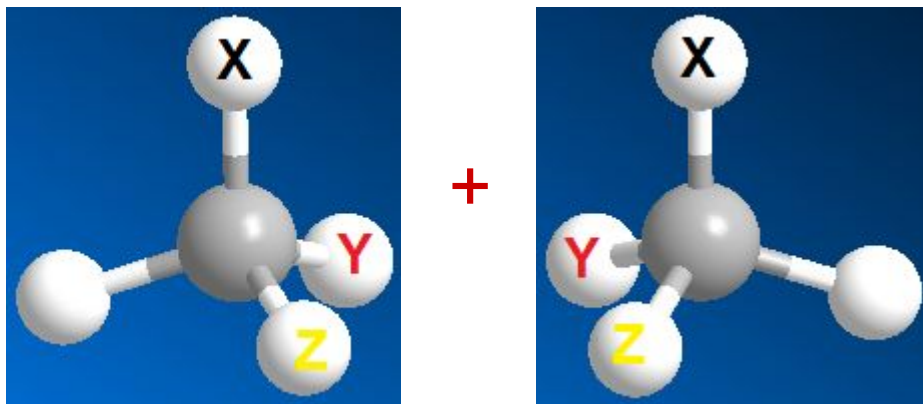
$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{\partial Q}{\partial \xi} \xi + \frac{\partial Q}{\partial \eta} \eta$$



# Пример - энантиоселективность

R, S – энантиомеры

реакция

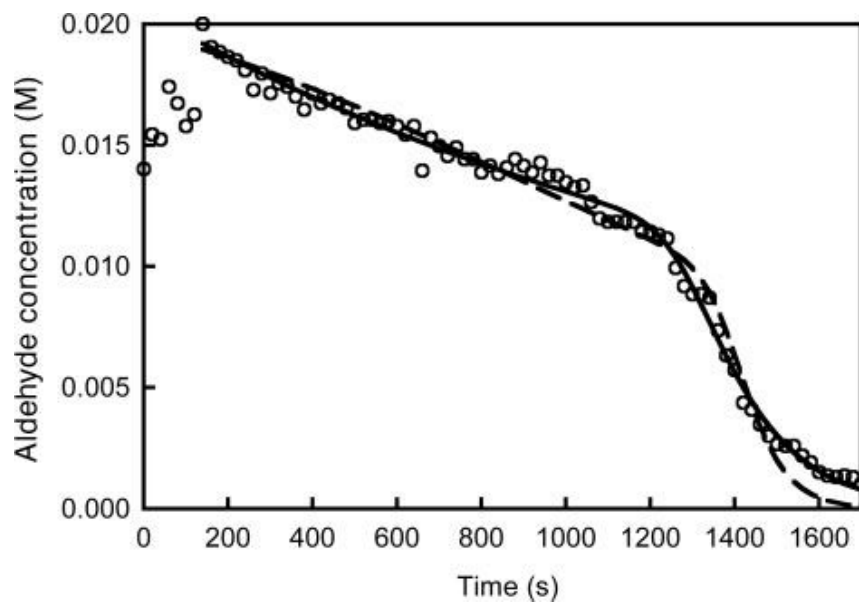
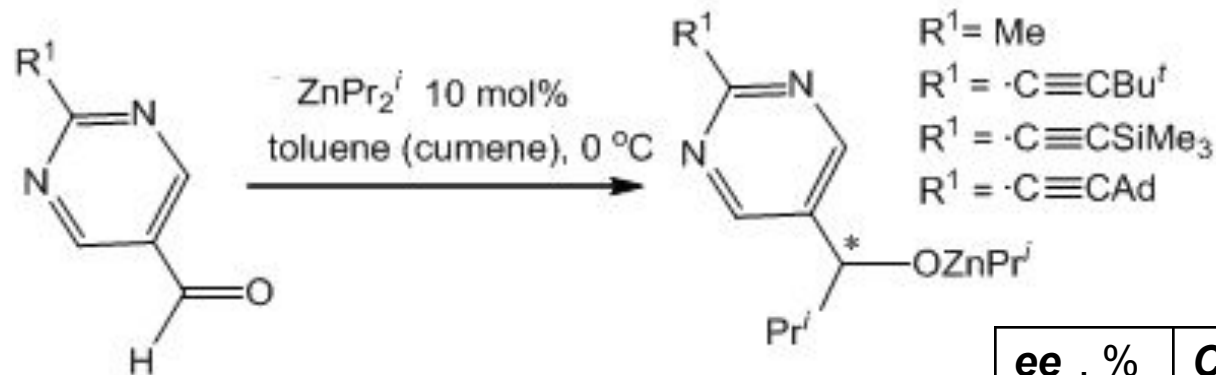


рацемическая смесь

энантиомерный избыток:

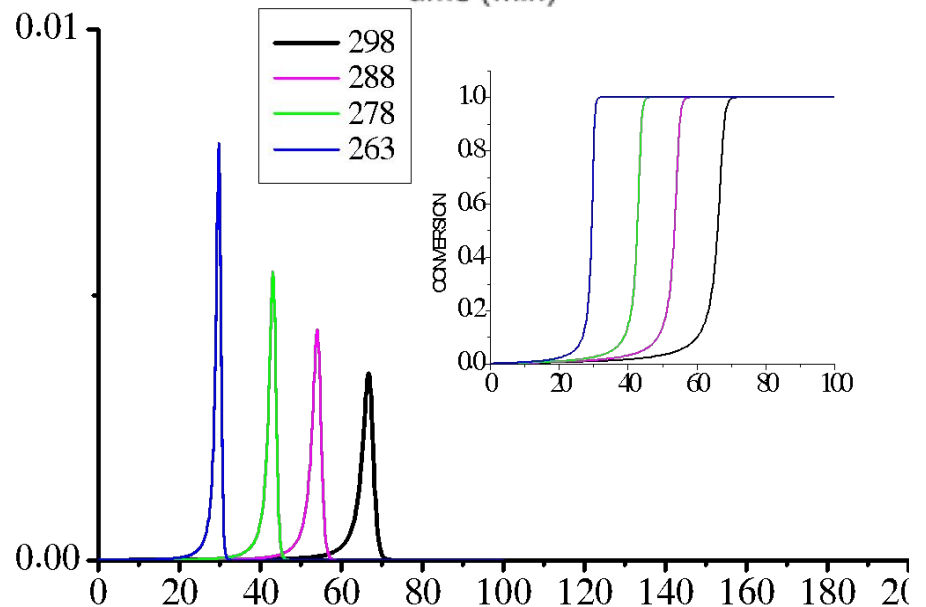
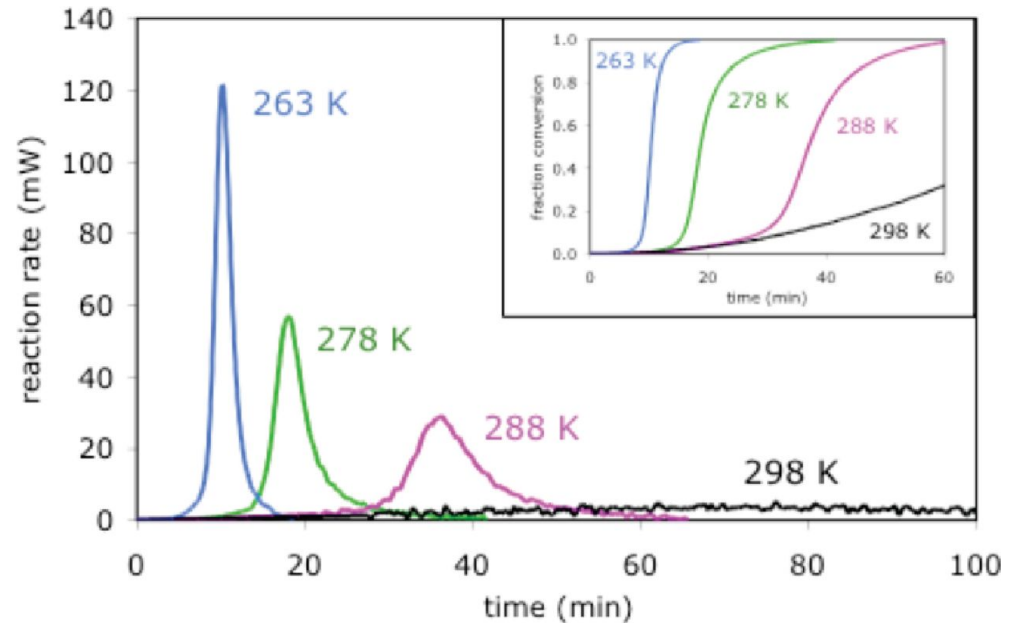
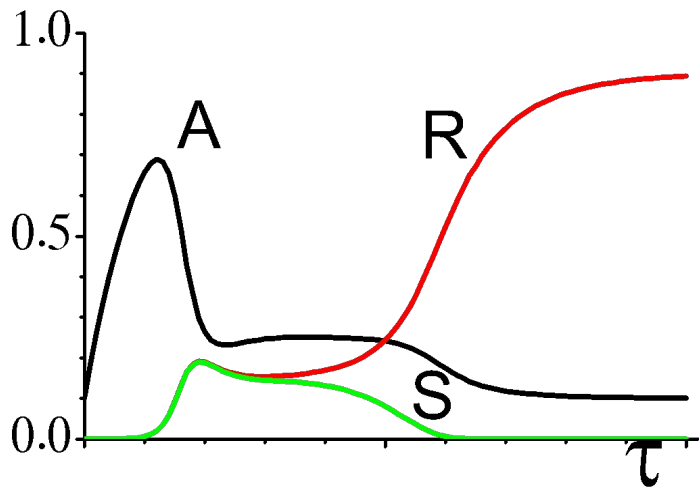
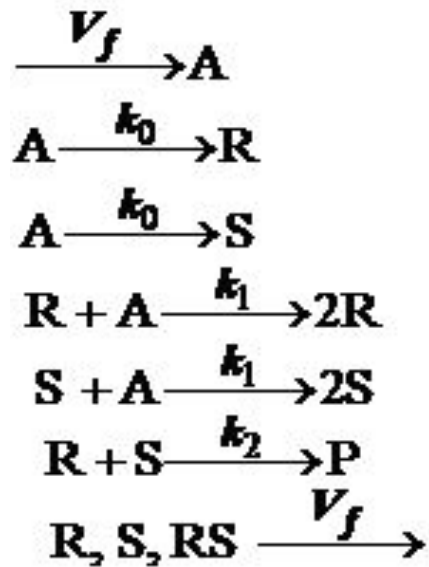
$$ee = \frac{|[R] - [S]|}{[R] + [S]}$$

# Реакция Соаи



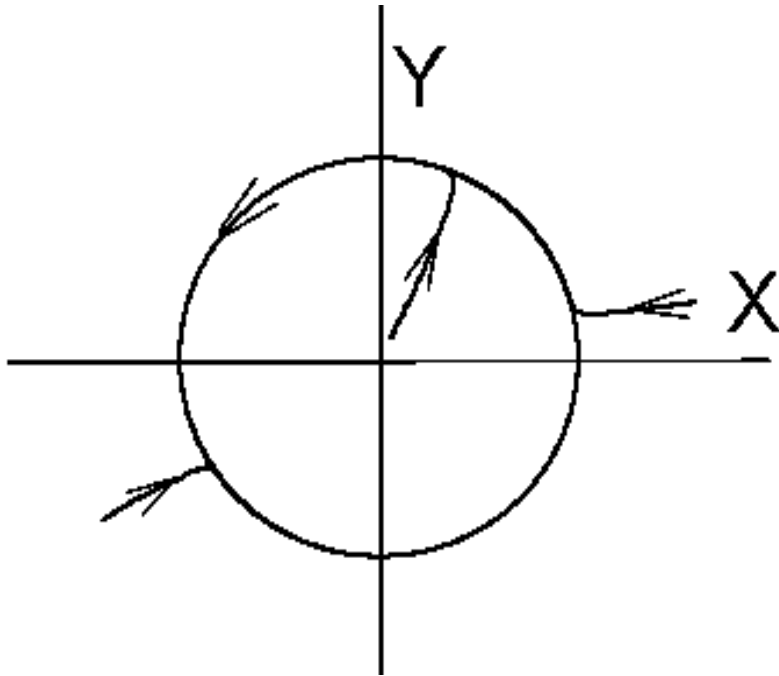
$ee_o$ , %	$C/C_0$	$ee_{exp}$ , %
5E-5	126	57
5E-4	101	76
0.005	101	86
20.4	11	87
41.2	11	92
57	51	99

# Схема Франка



# Замкнутые фазовые траектории

Пример Пуанкаре



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

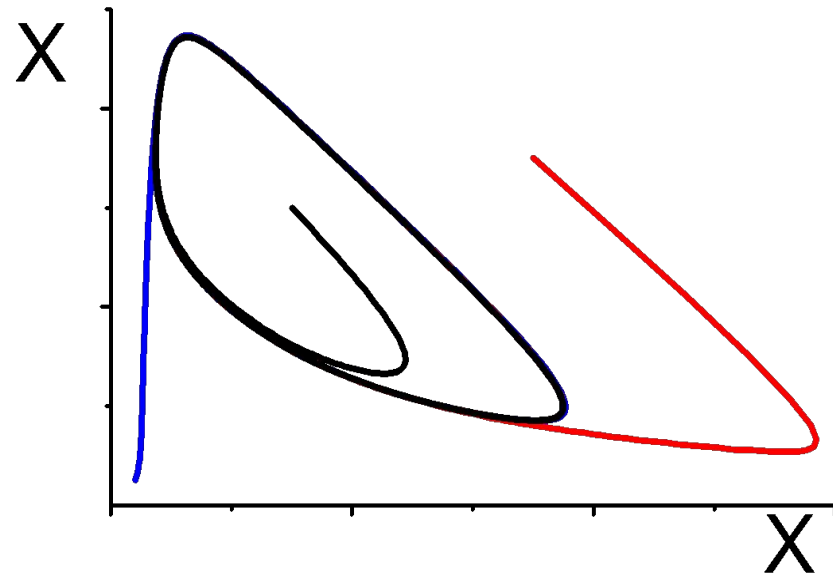
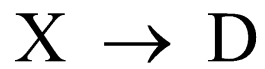
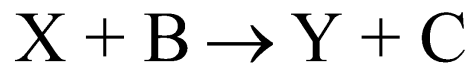
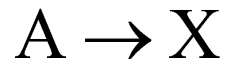
$$\frac{dY}{dt} = -X + Y(1 - X^2 - Y^2)$$

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

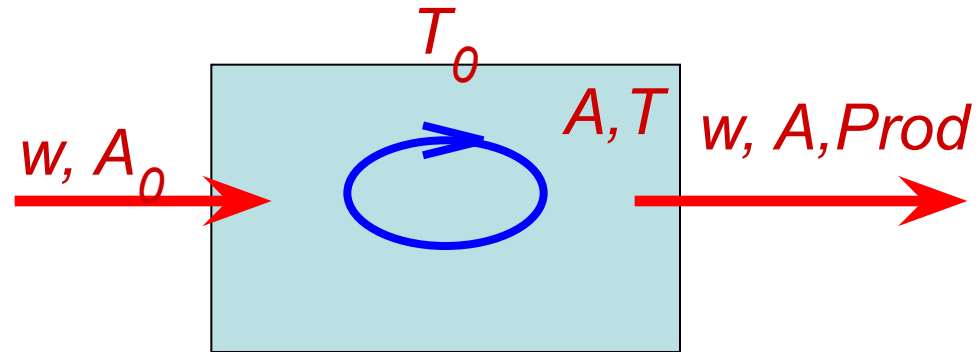
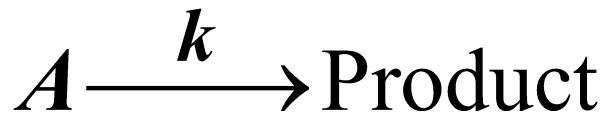
$$\frac{d\theta}{dt} = -1$$



# Брюсселятор



# Реактор идеального смешения

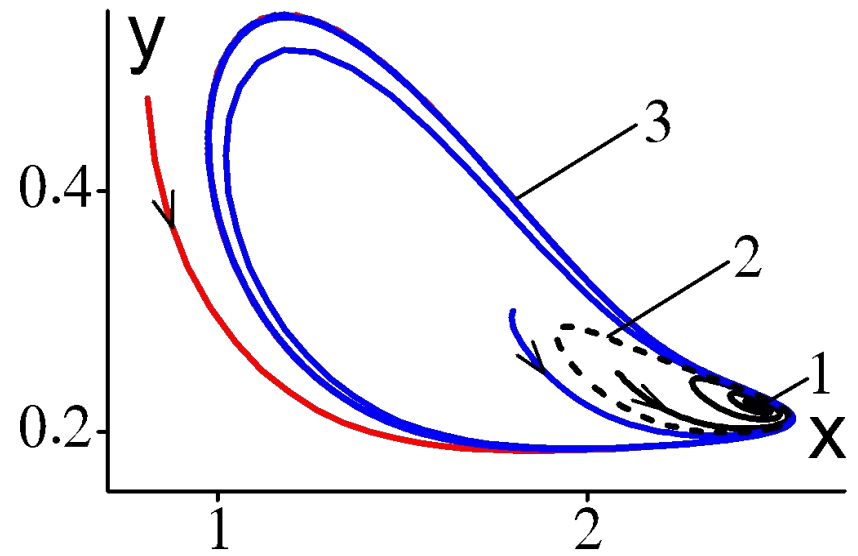


безразмерная концентрация:

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

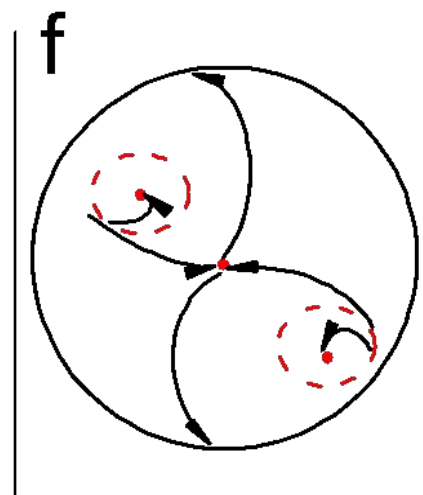
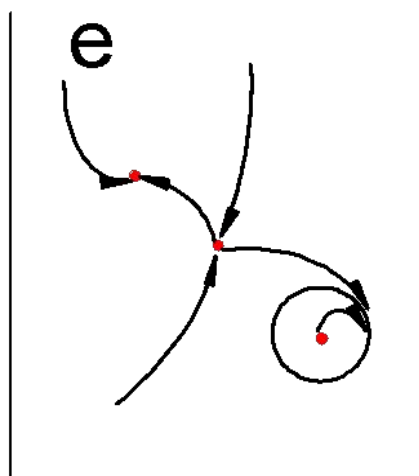
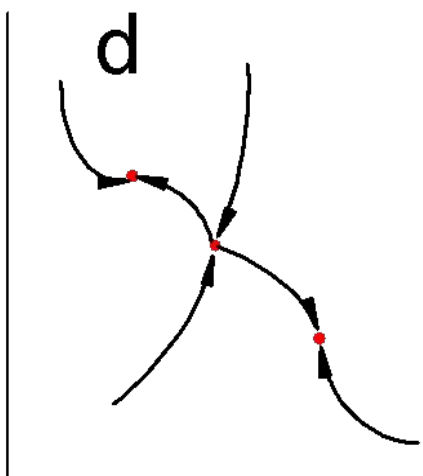
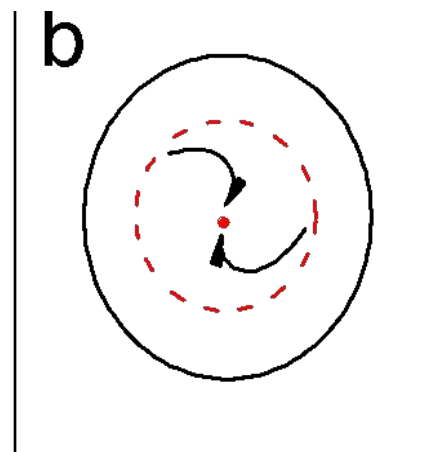
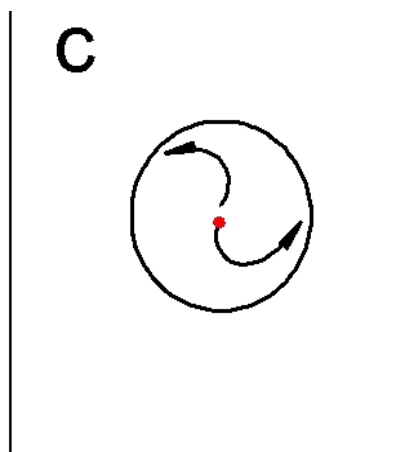
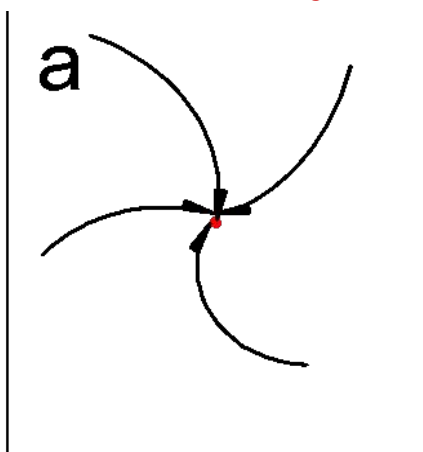
безразмерная температура:

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

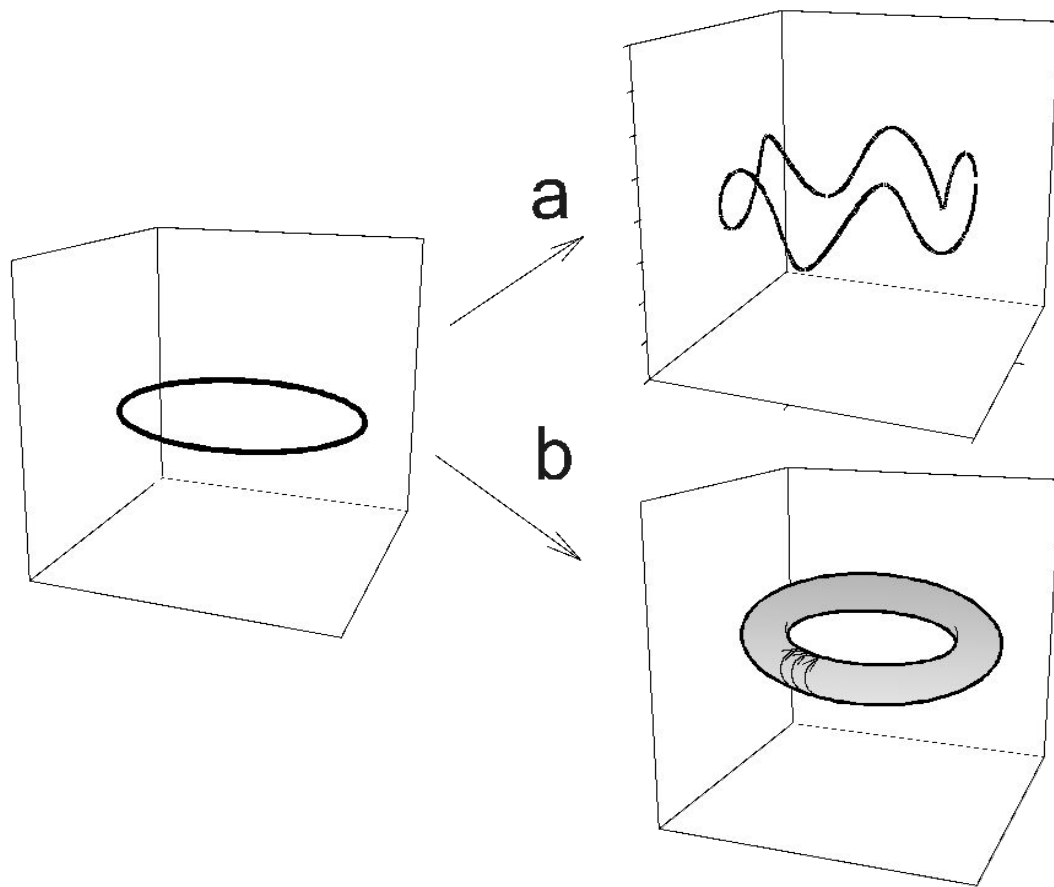


# Число стационарных состояний

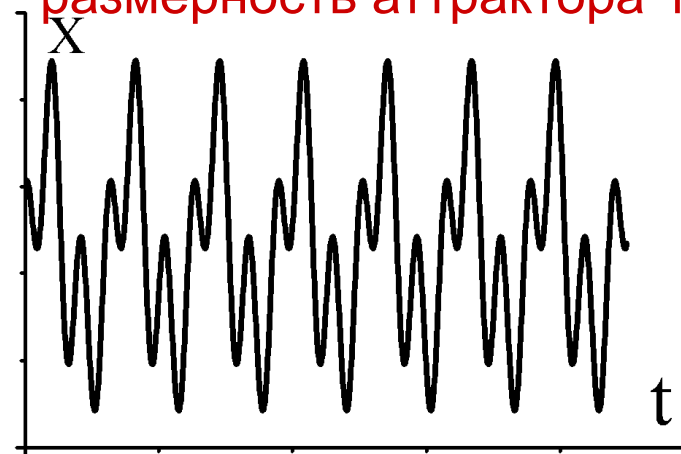
## Бифуркация Хопфа



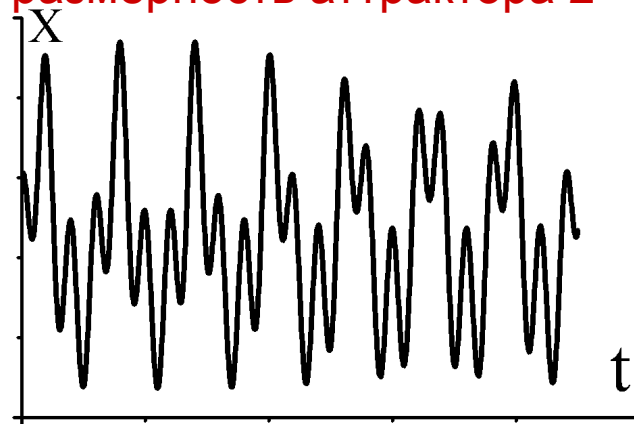
# Размерность аттракторов



Периодическая  
кинетика,  
размерность аттрактора 1



Квазипериодическая  
кинетика,  
размерность аттрактора 2



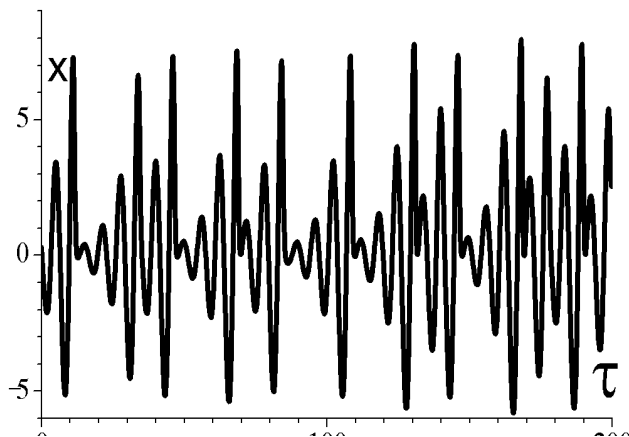
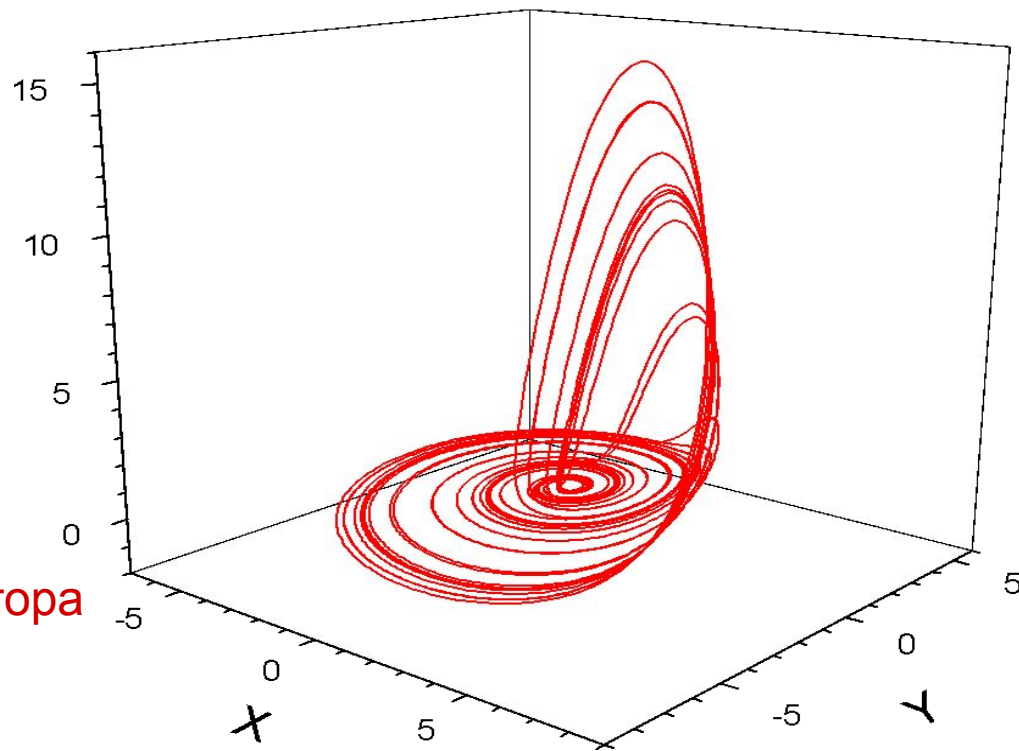
# Динамический хаос

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

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

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

Апериодическая кинетика,  
фрактальная размерность аттрактора

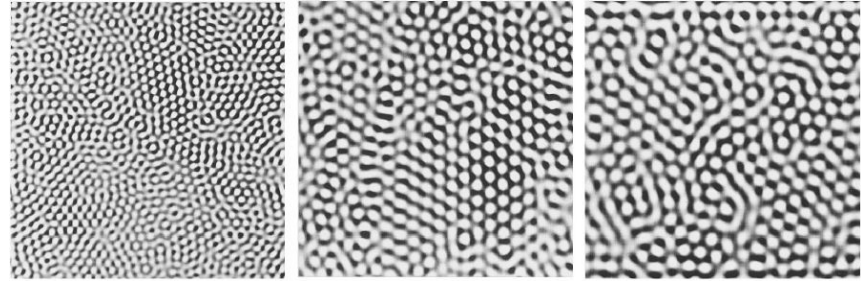


# Структуры Тьюринга

Задача реакция-диффузия

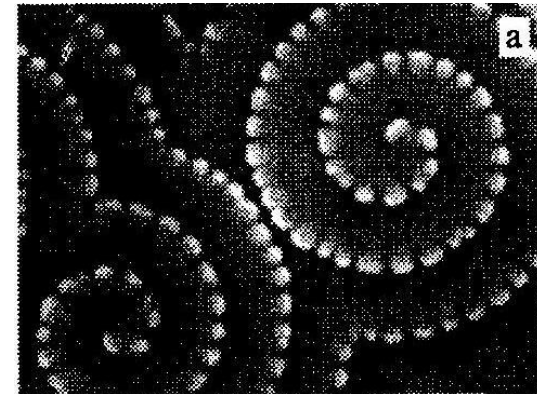
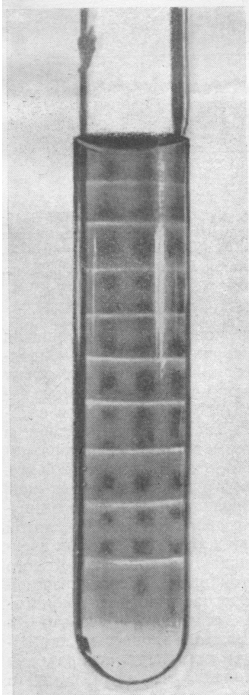
$$\frac{\partial X}{\partial t} = A + X^2Y - BX - X + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2}$$

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



хлорит-иодид-малоновая кислота

## Реакция Белоусова-Жаботинского



В обращенных эмульсиях

# Динамические структуры:

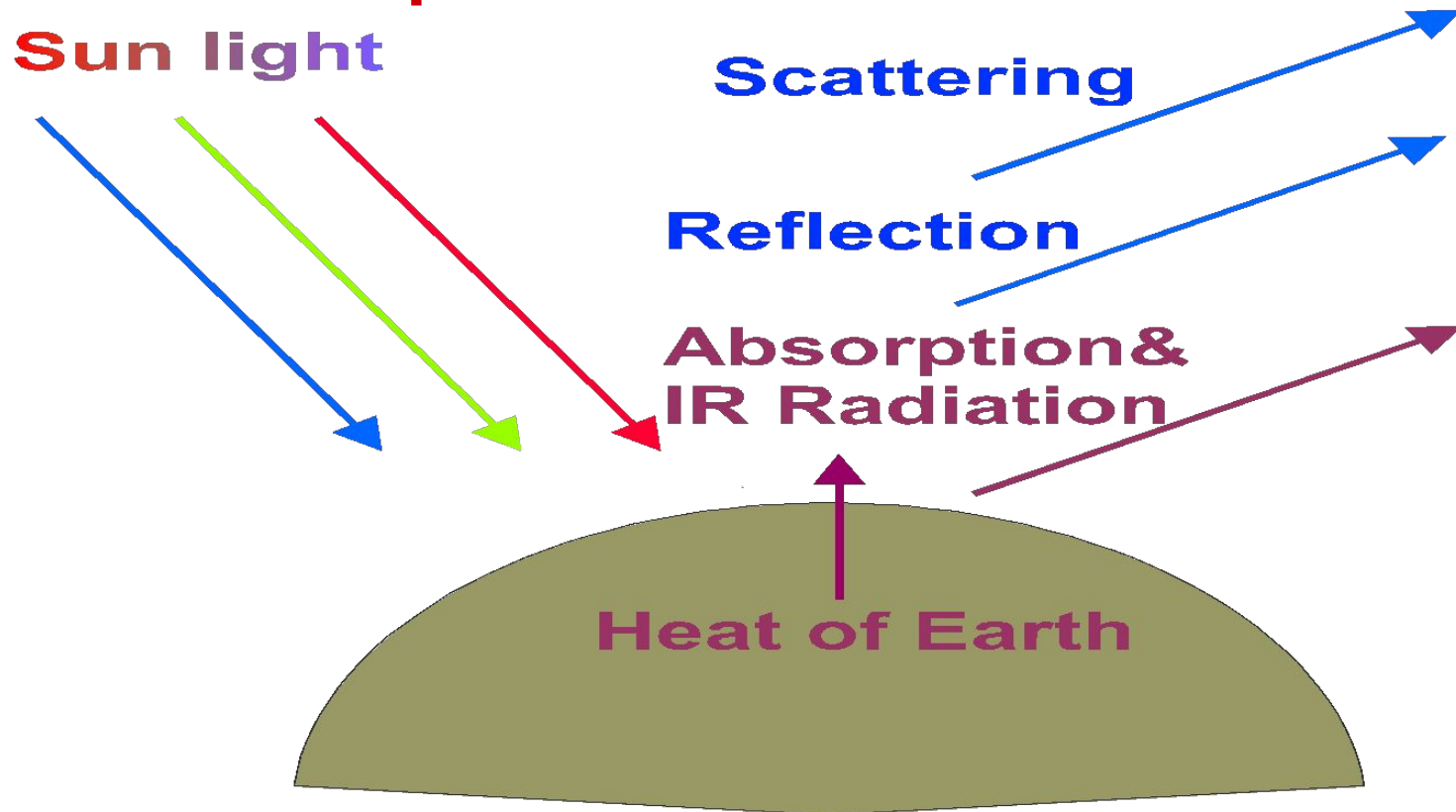
- циркуляция в атмосфере и в океане  
(метеорология)
- тектоника земной коры, породообразование  
(геология)
- биосфера, возникновение жизни
- живой организм  
(физиологические ритмы, дифференциация тканей)

# ЖИЗНЬ и ее возникновение с точки зрения физической ХИМИИ





# Энергетика планеты

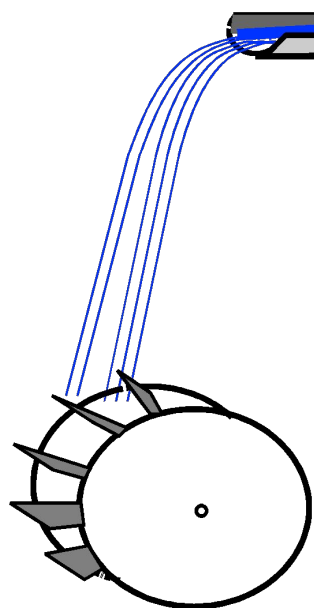


Биосфера представляет собой реактор, находящийся в потоке энергии

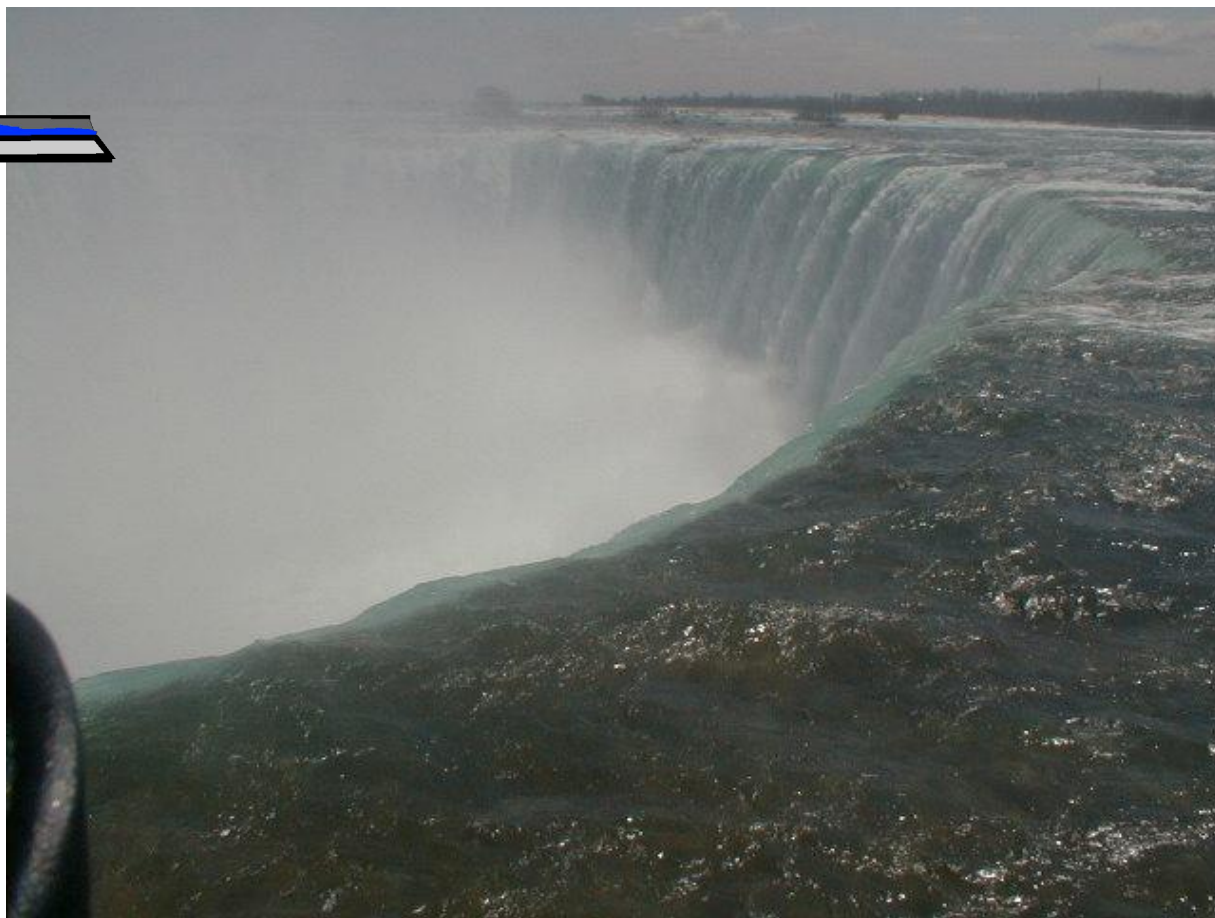
# Некоторые данные

- 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);

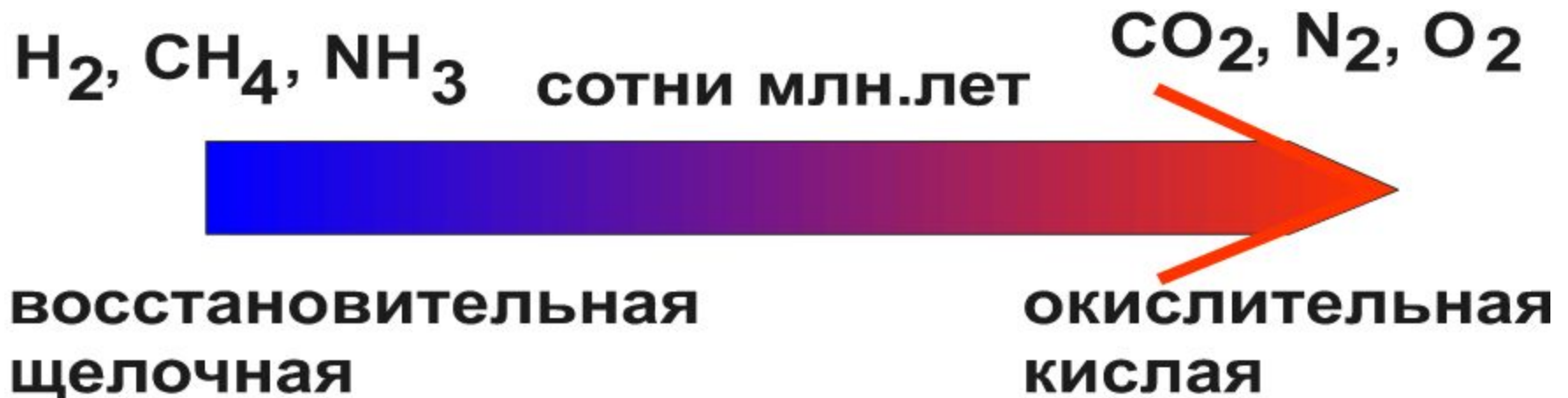
Предполагают озера из тяжелой органики.

## 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:**

$\text{H}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  
 $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HONO}_2$ ,  
 $\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{ClONO}_2$ , и др.

**Мезосфера 40-80 км, 200-350К**

**Стратосфера 11-40 км, 200-300К**

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

**Фотохимия комплексных  
соединений, фотоперенос  
электрона, растворы,  
сенсбилизаторы.**

**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