

Лекция 4

Кинетика нелинейных
процессов

Воробьев А.Х.

2012

Неравновесная термодинамика

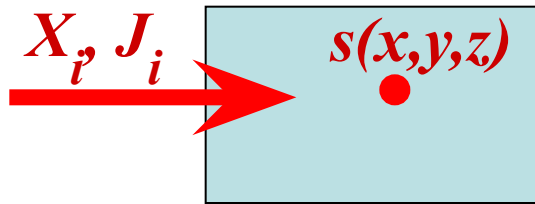
равновесная термодинамика:

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

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:

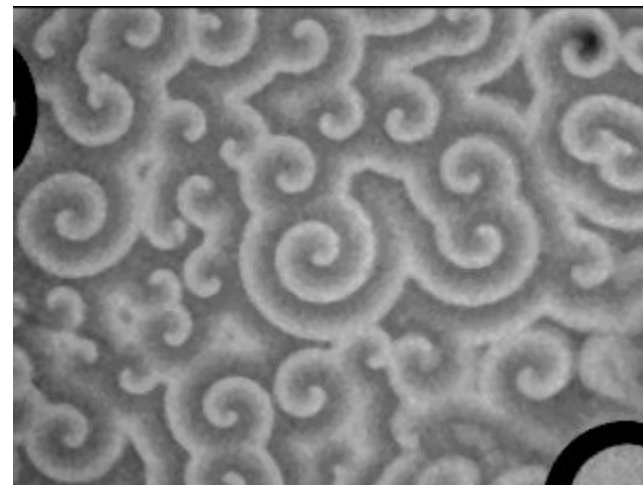
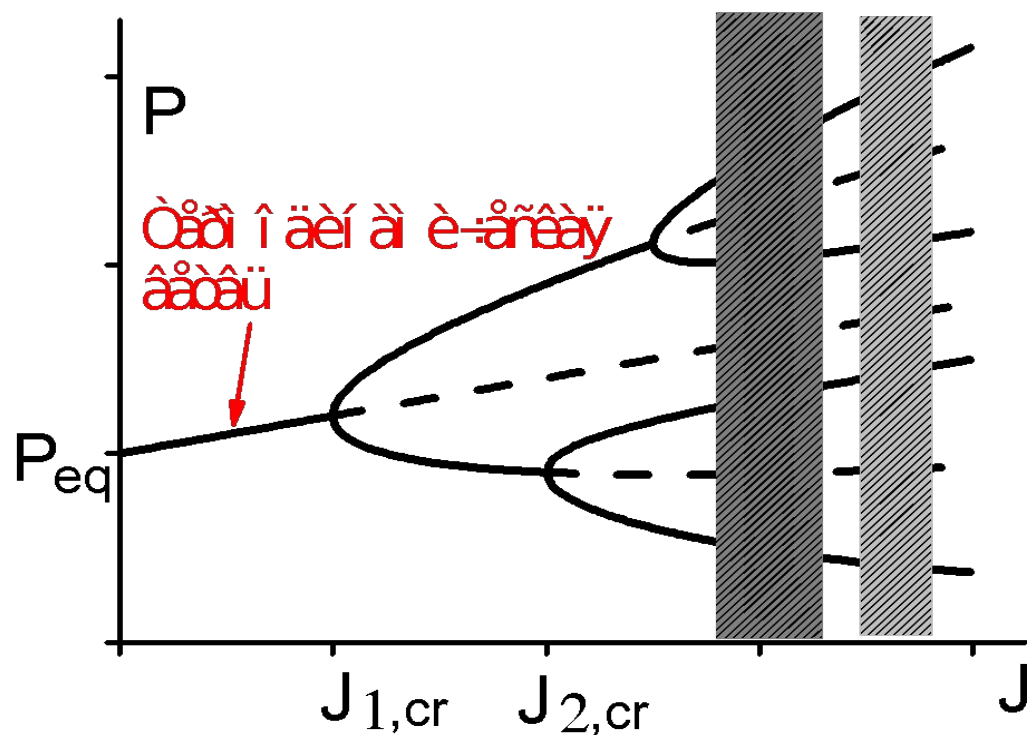
$$J_i = \frac{dc_i}{dt} = J_i(\Delta G_0, c_i, k_i, \dots)$$

переход к химической кинетике

Нетривиальное поведение

ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

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



Качественный анализ

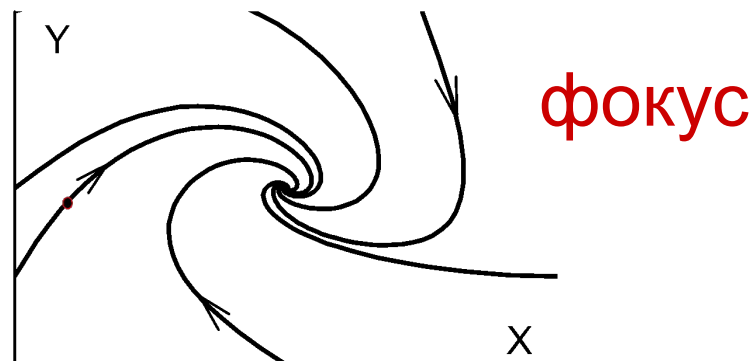
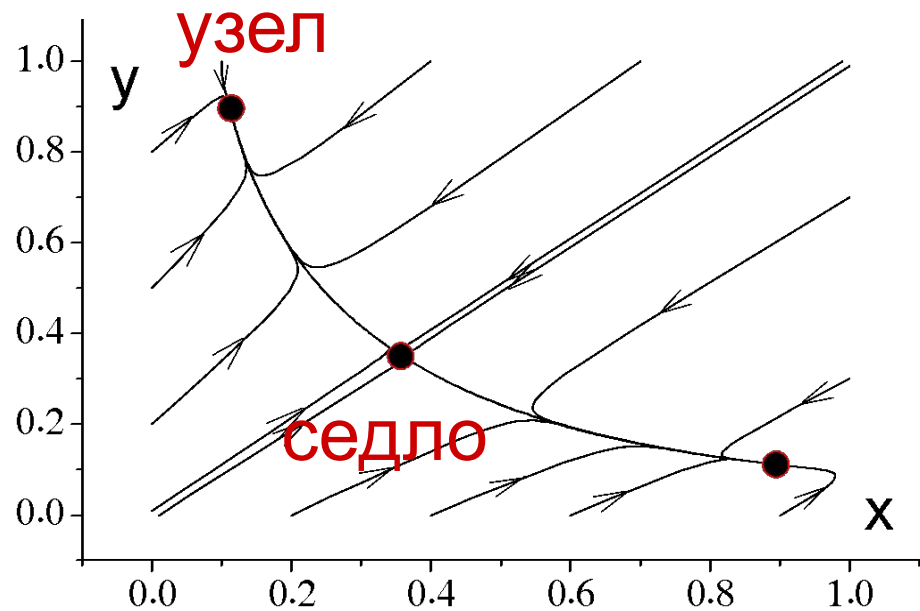
$$\frac{dX}{dt} = P(X, Y)$$

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

Линейный анализ
устойчивости

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

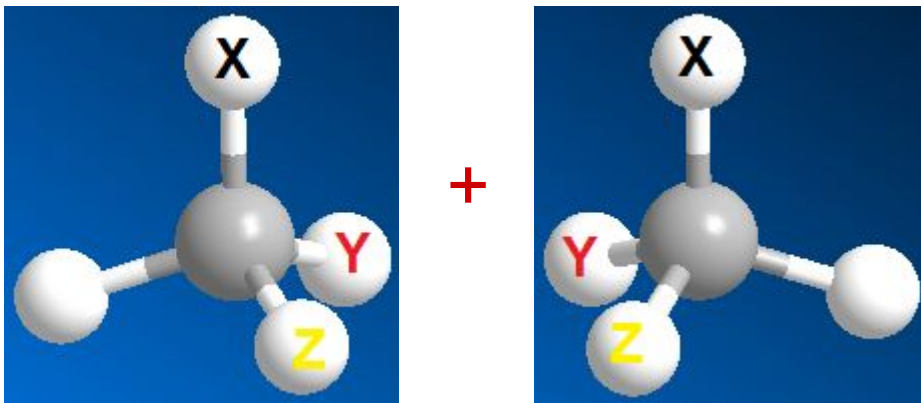
$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{\partial Q}{\partial \xi} \xi + \frac{\partial Q}{\partial \eta} \eta$$



Пример - энантиоселективность

R, S – энантиомеры

реакция

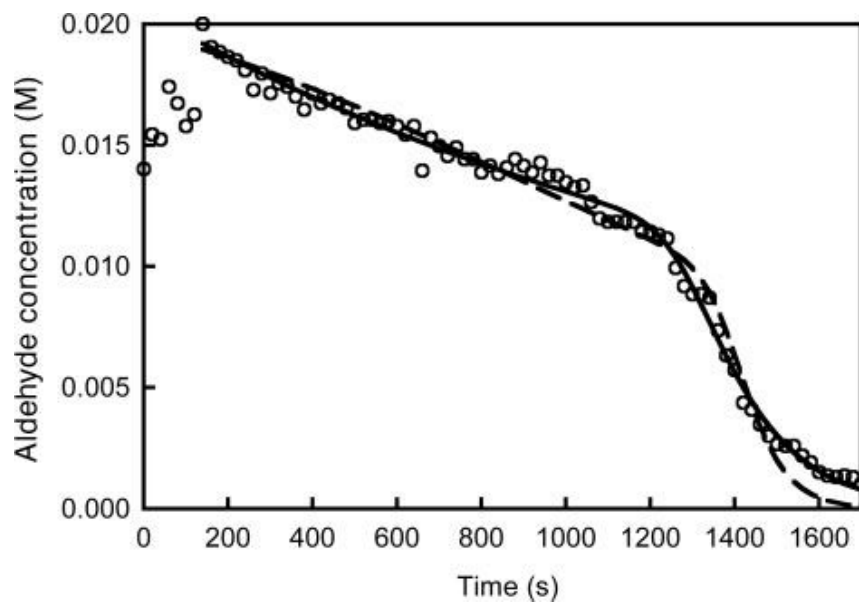
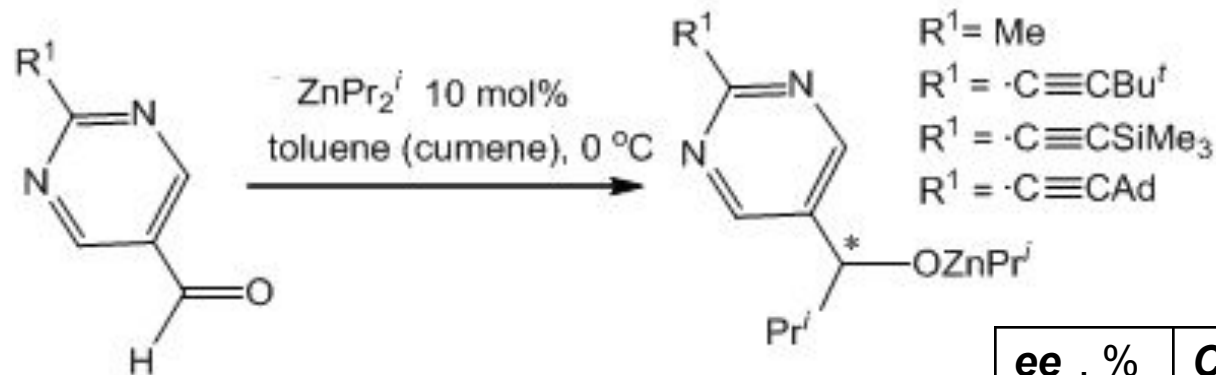


рацемическая смесь

энантиомерный избыток:

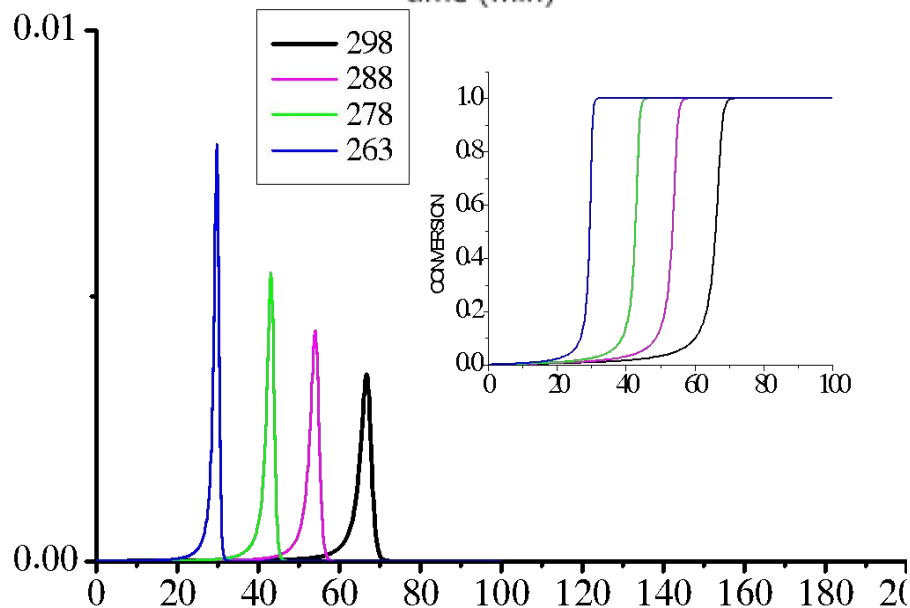
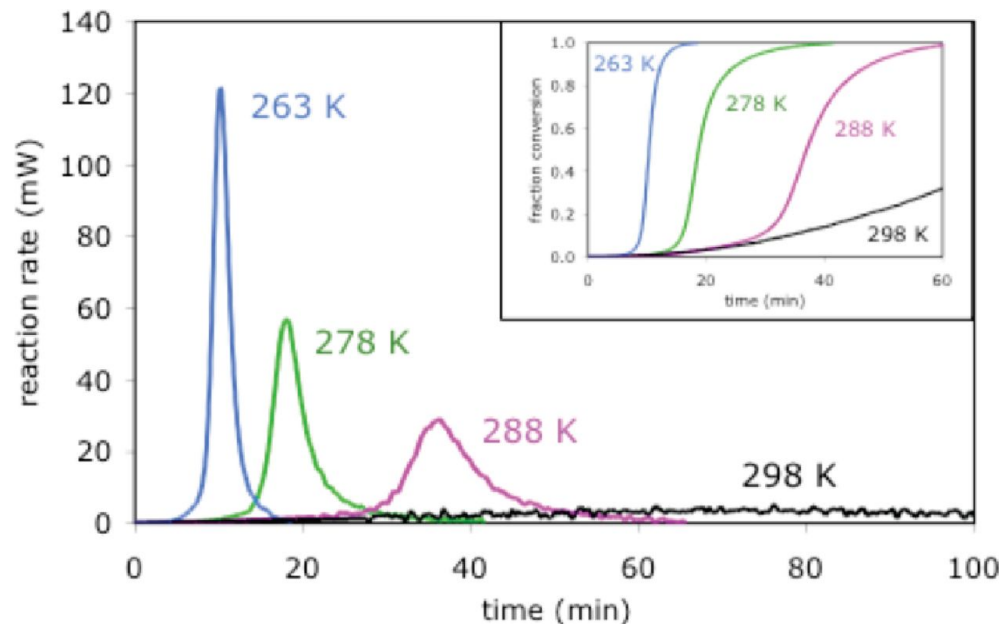
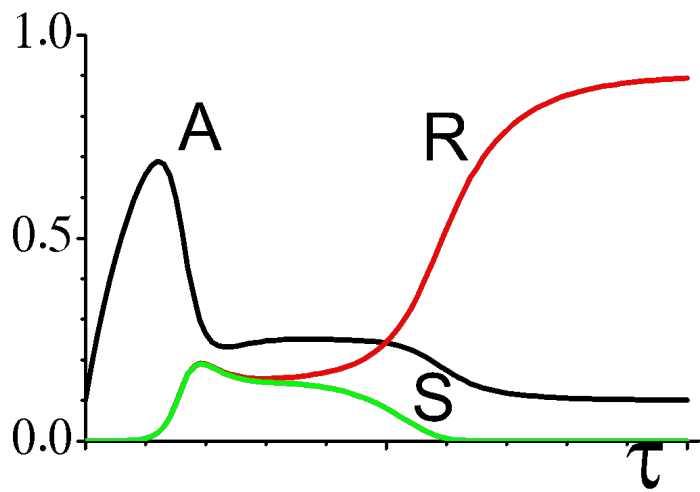
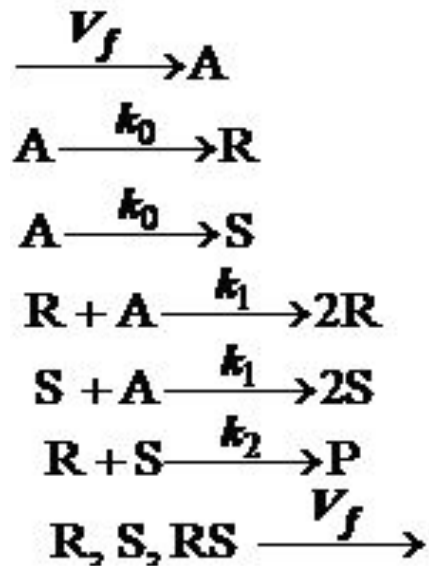
$$ee = \frac{|[R] - [S]|}{[R] + [S]}$$

Реакция Соаи



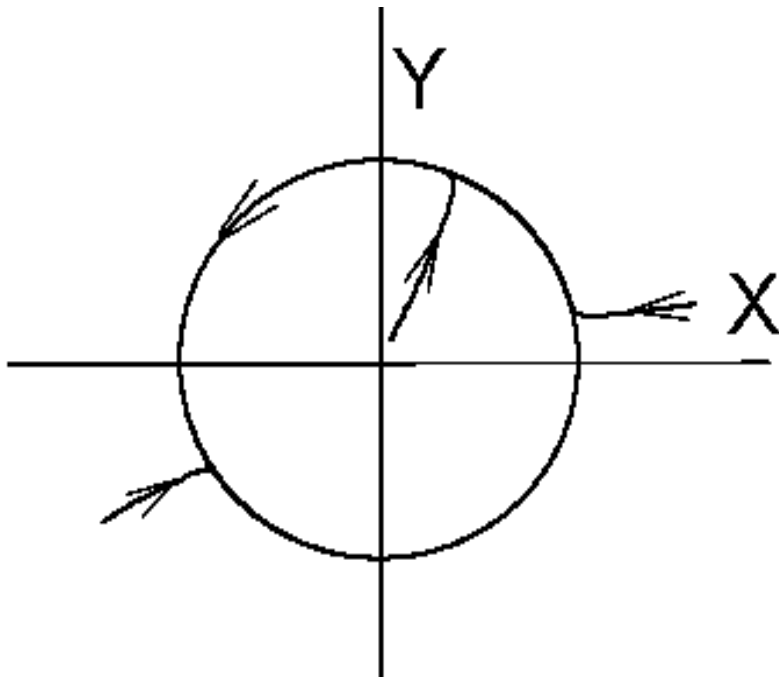
ee_o , %	C/C_0	ee_{exp} , %
5E-5	126	57
5E-4	101	76
0.005	101	86
20.4	11	87
41.2	11	92
57	51	99

Схема Франка



Замкнутые фазовые траектории

Пример Пуанкаре



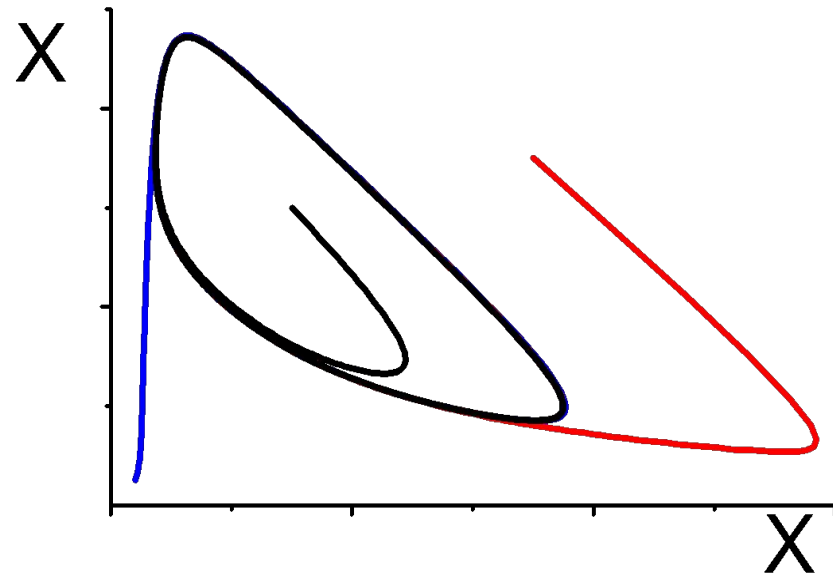
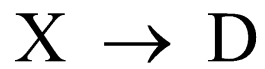
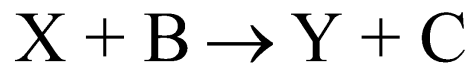
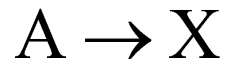
$$\frac{dX}{dt} = Y + X(1 - X^2 - Y^2)$$

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

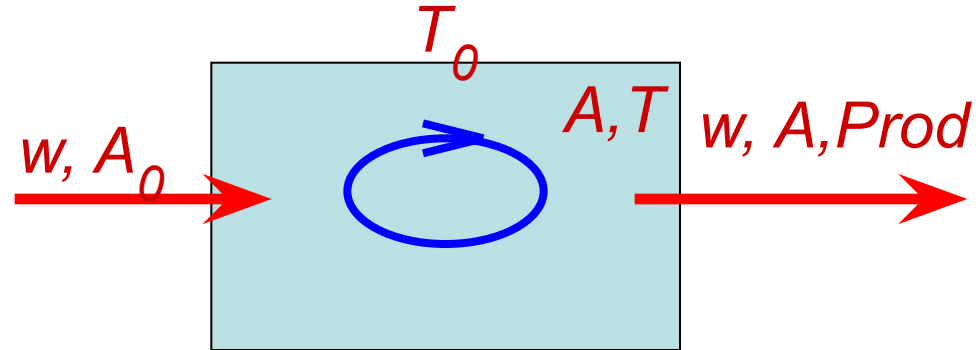
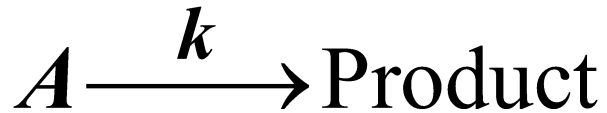
$$\frac{dr}{dt} = r(1 - r^2)$$

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

Брюсселятор



Реактор идеального смешения

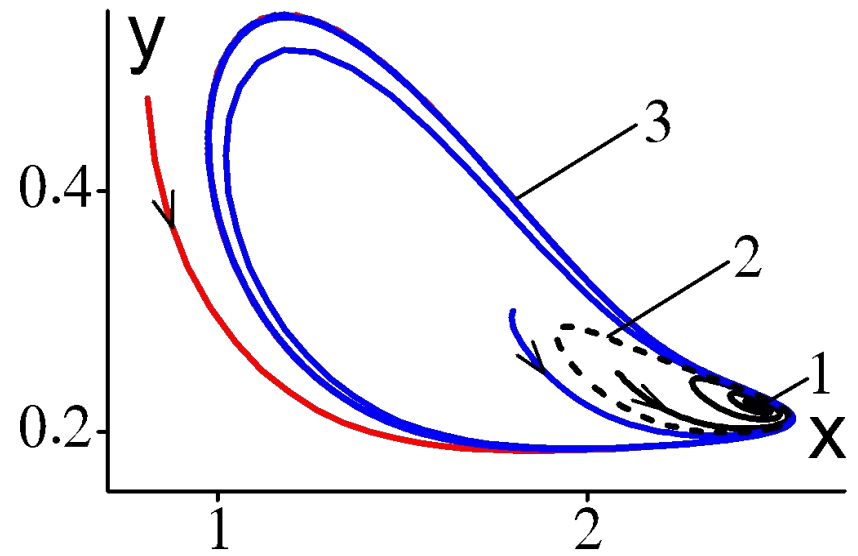


безразмерная концентрация:

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

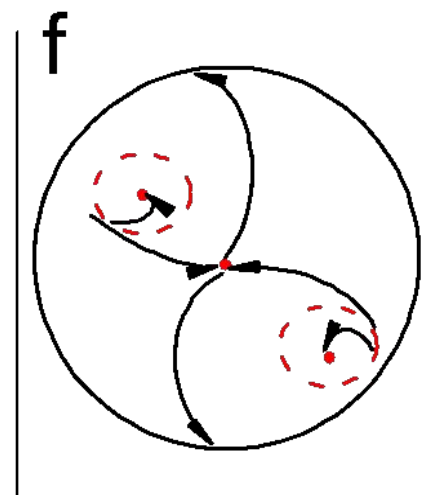
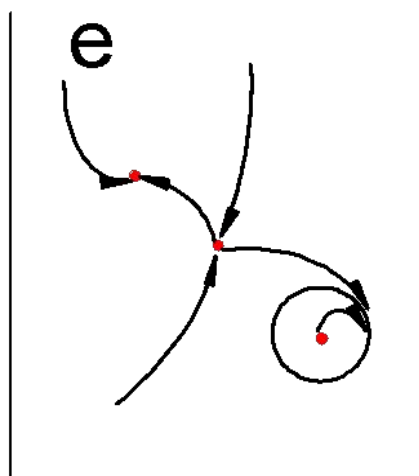
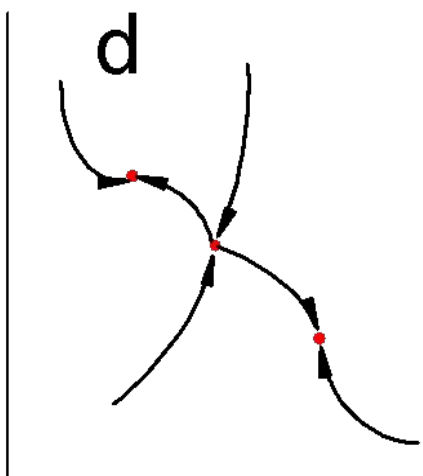
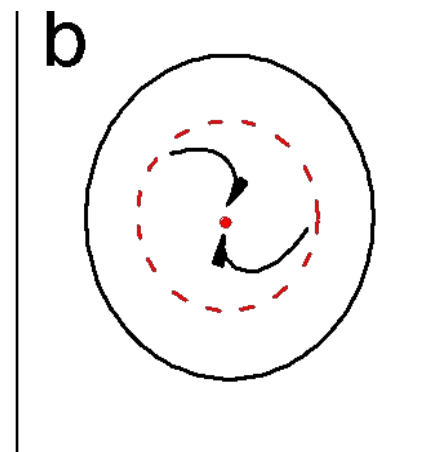
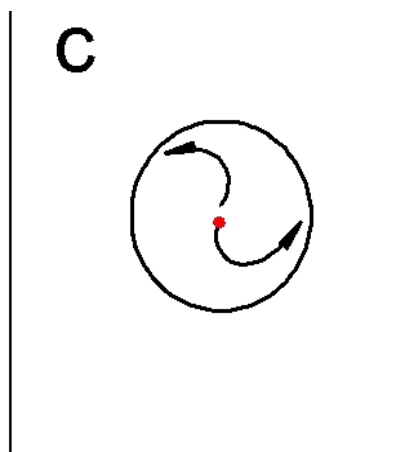
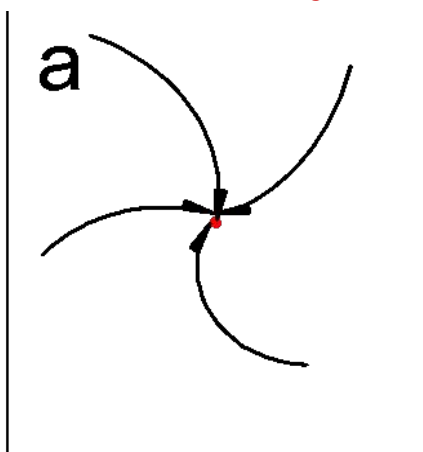
безразмерная температура:

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

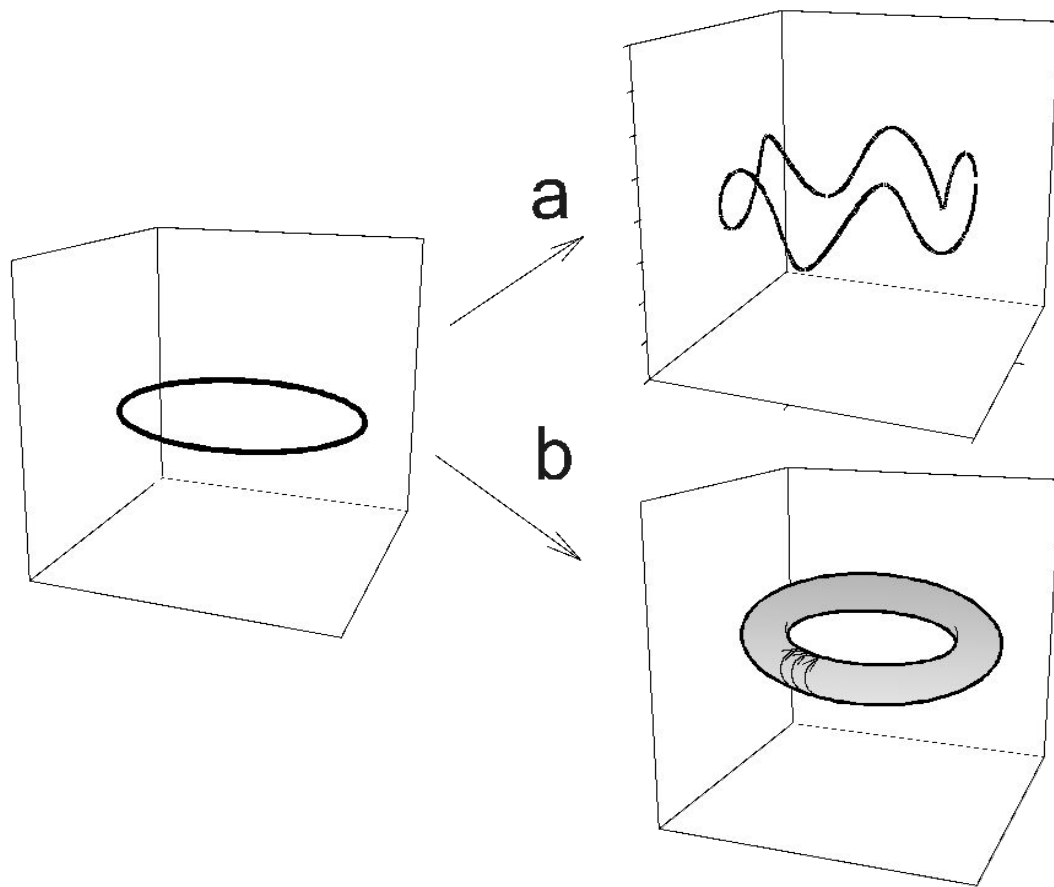


Число стационарных состояний

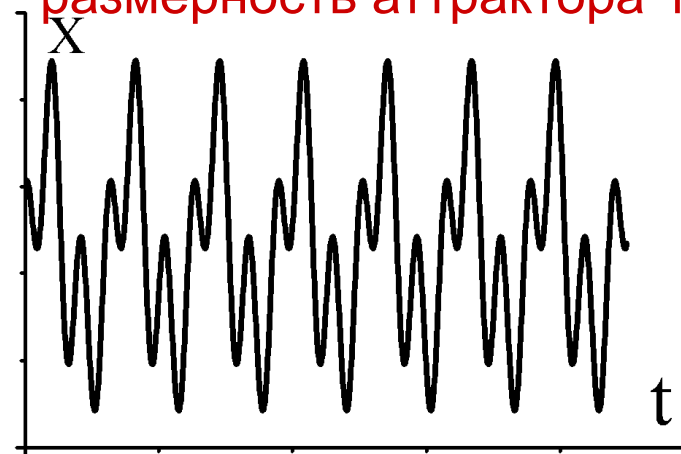
Бифуркация Хопфа



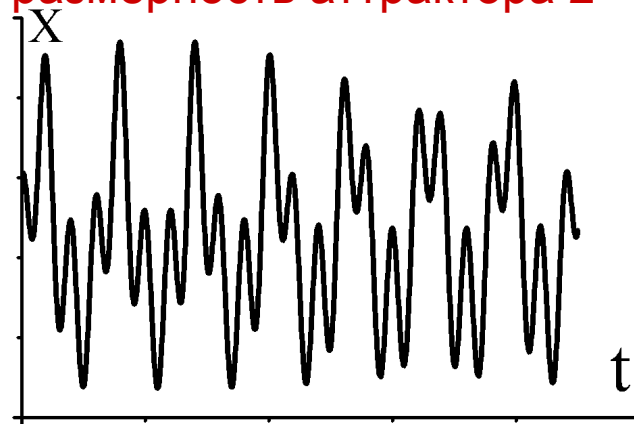
Размерность аттракторов



Периодическая
кинетика,
размерность аттрактора 1



Квазипериодическая
кинетика,
размерность аттрактора 2



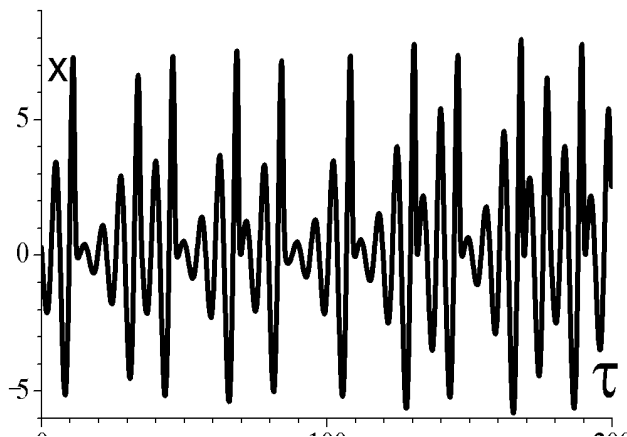
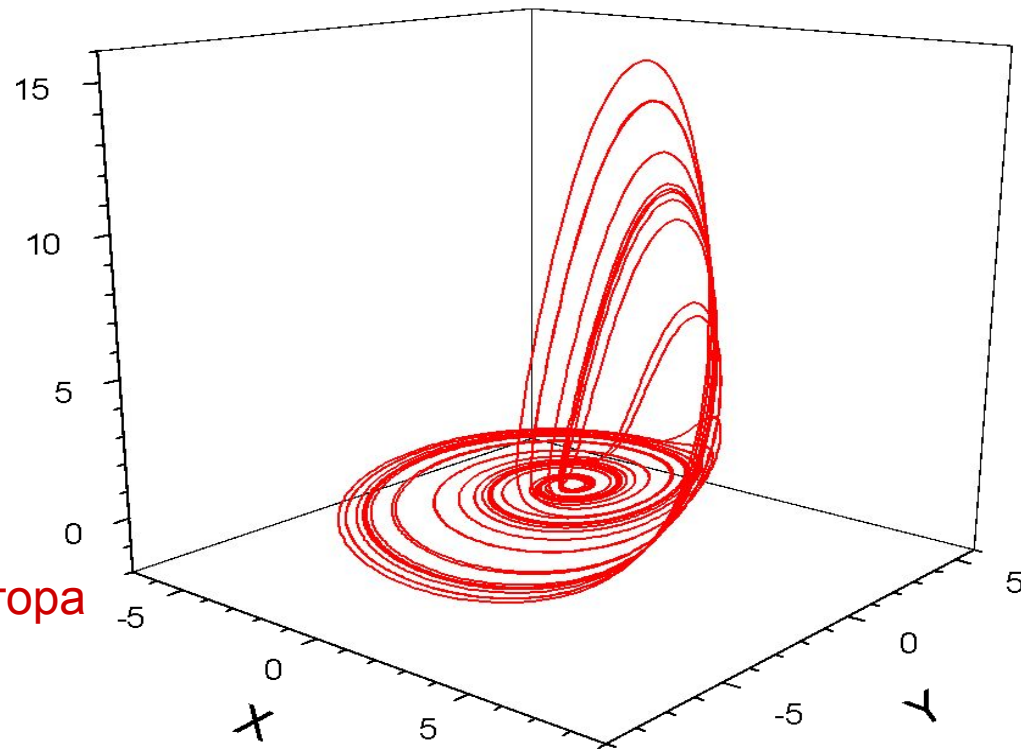
Динамический хаос

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

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

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

Апериодическая кинетика,
фрактальная размерность аттрактора

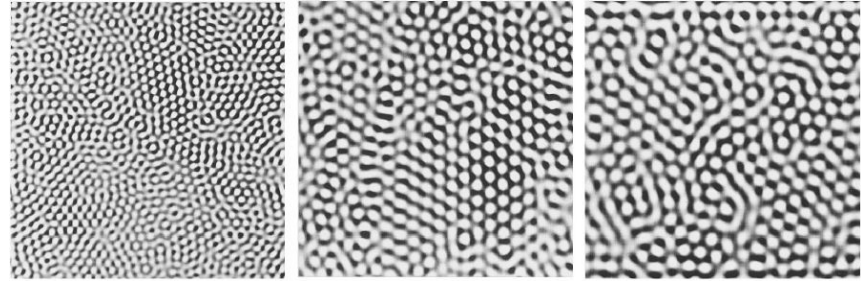


Структуры Тьюринга

Задача реакция-диффузия

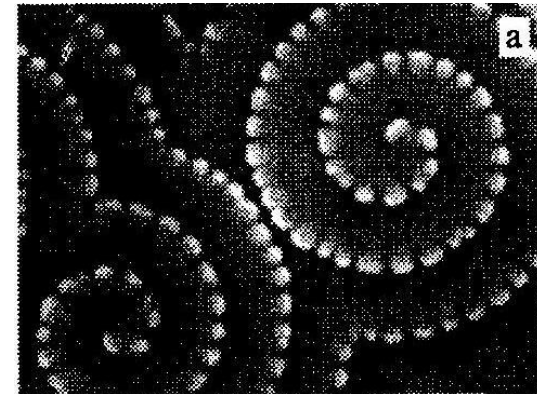
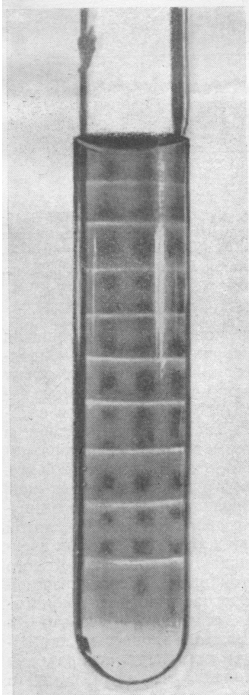
$$\frac{\partial X}{\partial t} = A + X^2Y - BX - X + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2}$$

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



хлорит-иодид-малоновая кислота

Реакция Белоусова-Жаботинского



В обращенных эмульсиях

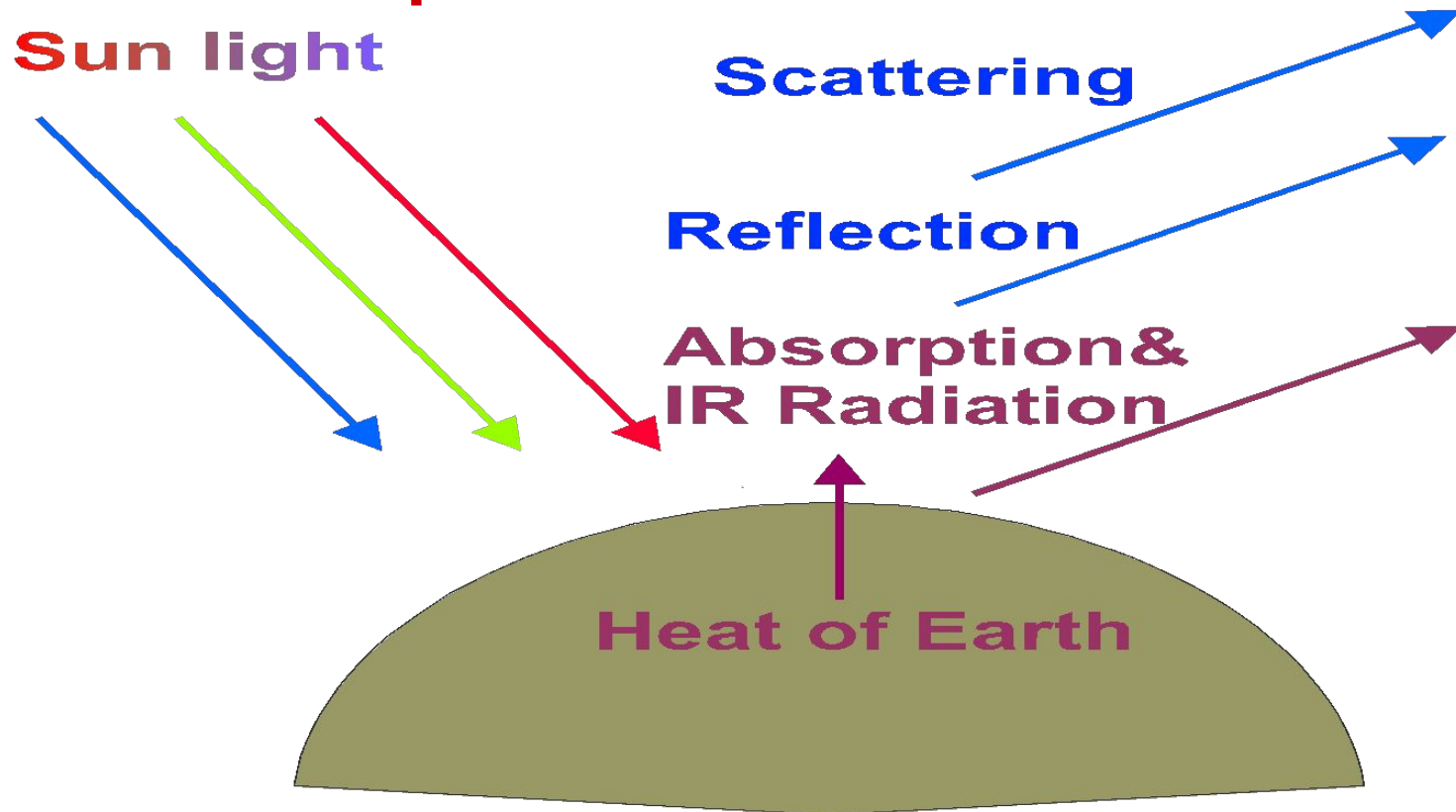
Динамические структуры:

- 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

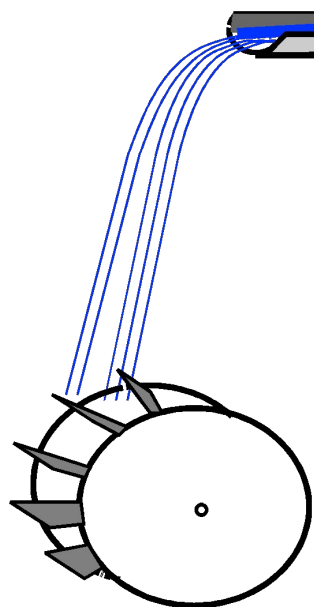


Биосфера представляет собой реактор, находящийся в потоке энергии

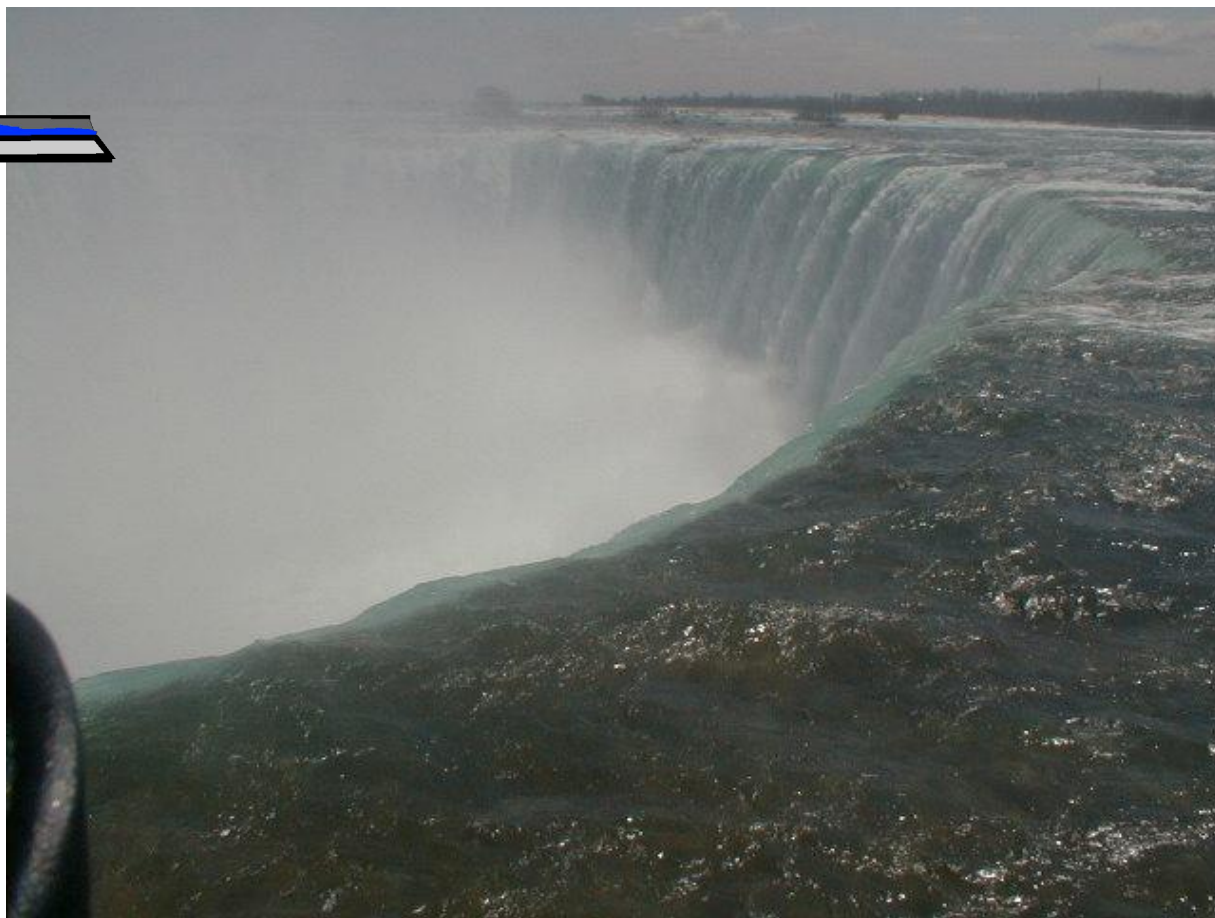
Некоторые данные

- 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%), CO₂,
этан, пропан, этилен, HCN,
(более 12 органических
компонентов, до C7);

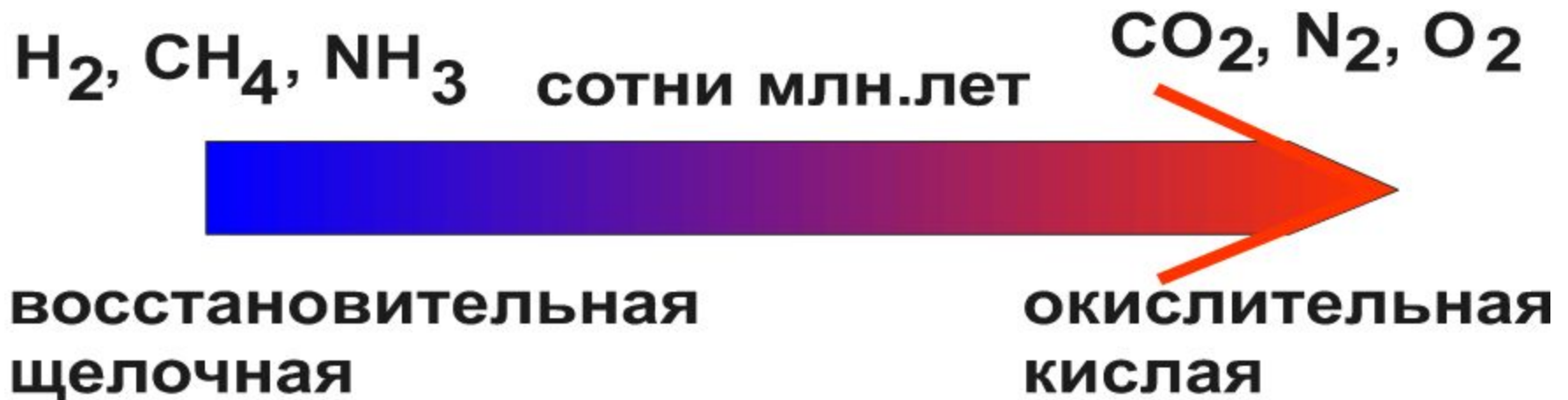
Предполагают озера из тяжелой органики.

БУДУЩЕЕ ЗЕМЛИ:

- Атмосфера Венеры: CO₂ (97%), N₂ (3%),
H₂O (0.05%), CO, SO₂, HCl,
HF, O₂, 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_2 , OH , HO_2 , H_2O , H_2O_2 ,
 N_2 , NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , HONO_2 ,
 O , O_2 , O_3 , Cl , 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