

Федеральное агентство по образованию  
Государственное образовательное учреждение  
Высшего профессионального образования  
Ивановский государственный химико-технологический университет

А.И.Максимов

## ВВЕДЕНИЕ В НЕЛИНЕЙНУЮ ФИЗИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Учебное пособие

Иваново 2010

УДК 537.521

Максимов А.И. Введение в нелинейную физическую химию: учебное пособие /А.И. Максимов; ГОУВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т.- Иваново, 2010.- 174 с.

Учебное пособие подготовлено в соответствии с лекционным курсом «Основы нелинейной физической химии», читаемым студентам ВХК (факультет теоретической и прикладной химии). В нём рассмотрены три основных раздела: отклонения от равновесия, неравновесность и нелинейность; самоорганизация в нелинейных системах, детерминизм и хаос; самоорганизация в живой и неживой природе. В качестве важнейших примеров, иллюстрирующих эффекты самоорганизации в неживой природе, рассмотрены колебательные химические реакции, лазерная термохимии и нелинейная плазмохимия. Математическое моделирование нелинейных динамических систем выделено в отдельную главу. В то же время элементы математического аппарата рассматриваются и при изложении основного материала.

Табл. 16 Ил. 103

Печатается по решению редакционно-издательского совета ГОУВПО Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты: доктор химических наук, профессор А. М. Колкер (Институт химии растворов РАН); доктор химических наук В. А. Падохин (Ивановский государственный химико-технологический университет)

© Максимов А. И., 2010

© Ивановский государственный  
химико - технологический  
университет, 2010

## Оглавление

	стр
<b>Предисловие</b>	3
<b>Глава I. Термодинамическое равновесие. Нарушение равновесия. Виды неравновесных систем</b>	8
1.1. Условия термодинамического равновесия	8
1.2. Статистическое описание систем многих частиц	9
1.3. Отклонение от равновесия с точки зрения статистического описания систем многих частиц	14
1.4. Вдали от равновесия	19
1.5. Линейная равновесная область. Исходные принципы линейной неравновесной термодинамики	29
 <b>Глава II. Неравновесность и нелинейность</b>	 32
2.1. Феноменология необратимости	32
<i>Предсказуемость и обратимость в динамике</i>	32
<i>Феноменология в динамике: силы трения и упругости</i>	33
<i>Феноменология термодинамического равновесия: макроскопическая обратимость</i>	33
<i>Феноменология необратимости в термодинамике: внешняя мотивация</i>	34
<i>Феноменология обратимости: внутренняя мотивация</i>	36
 <b>Глава III. Детерминизм и хаос</b>	 39
3.1. Ещё раз о самоорганизации. Чего не учитывают классические законы?	39
3.2. Детерминированный хаос. Элементы математического описания	40
<i>Детерминированность</i>	46
<i>Хаос</i>	47
<i>Устойчивость и неустойчивость</i>	47
<i>Нелинейность</i>	49
<i>Неустойчивость и нелинейное ограничение</i>	49
<i>Фазовый портрет генератора Ван дер Поля</i>	54
<i>Детерминированный хаос</i>	56
<i>Гамильтоновы системы</i>	57
<i>Диссипативные системы</i>	58
<i>Вероятностные свойства детерминированных систем</i>	60
<i>Странные аттракторы</i>	61
 <b>Глава IV. Математическое моделирование нелинейных динамических систем</b>	 62
4.1. Динамическая упорядоченность	62
4.2. Физико-математические основы описания динамики	

нелинейных процессов с помощью дифференциальных уравнений	64
4.2.1. Изоклины	64
4.2.2. Особые точки	66
4.2.3. Устойчивость физико-химической системы и устойчивость решений дифференциальных уравнений	69
4.3. Дополнительное разъяснение раздела 4.2. Некоторые примеры	72
4.4. Точечные отображения. Элементы теории катастроф	76
<i>Структурная устойчивость и неустойчивость функций</i>	77
<i>Бифуркации стационарных состояний</i>	79
<i>Дискретные отображения. Отображение Пуанкаре</i>	80
<i>Отображения Пуанкаре</i>	85
<i>Сечения Пуанкаре</i>	85
<b>Глава V. Порядок в живой природе</b>	87
5.1. Проявления временной организации	87
<i>Колебания в соотношении популяций хищника и его добычи</i>	87
<i>Периодическое поведение животных организмов</i>	89
5.2. Проявления пространственной самоорганизации	90
<b>Глава VI. Порядок в неживой природе. «Термодинамические» системы</b>	97
6.1. Термокинетические осцилляторы	97
6.2. Тепловые волны на поверхности катализатора	99
6.3. Колебательные химические реакции	106
<i>Химические осцилляторы</i>	106
<i>Критерии эволюции системы и устойчивость стационарных состояний</i>	109
<i>Системы, допускающие термодинамическое описание</i>	109
<i>Системы, далекие от термодинамического равновесия</i>	109
<i>Колебательные химические реакции в «термодинамических» системах</i>	110
<i>Виды колебательных реакций</i>	110
<i>Нелинейность химических колебательных систем</i>	111
<i>Реакция Белоусова-Жаботинского</i>	111
<i>Другие колебательные реакции и их модели</i>	114
<i>Разложение пероксида водорода, катализируемое йодатом (реакция Брея-Либавски)</i>	115
<i>Периодические йодные часы (реакция Бриггса-Раушера)</i>	116
<i>Каталитическое окисление CO</i>	118
6.4. Лазерная термохимия	119
<i>Макроскопическая кинетика термодинамических процессов при лазерном нагреве</i>	119
<i>Введение. История вопроса</i>	119
<i>Термохимические процессы, стимулированные лазерным излучением в гомогенных средах</i>	120

<i>Макроскопическая неравновесность и обратные связи</i>	120
<i>Бифуркации химического состояния среды</i>	121
<i>Переходные режимы и метастабильное упорядочение</i>	122
<i>Термохимические процессы при лазерном нагреве металлов</i>	125
<i>Кинетика и динамика гетерогенных реакций, морфология поверхности</i>	125
<i>Физико-химические процессы при лазерном нагреве жидкостей</i>	127
<i>Термо- и электрохимическая неустойчивость при лазерном нагреве поглощающих электролитов</i>	127
<i>Диссипативные структуры при лазерном нагреве тонких слоев жидкости</i>	129

<b>Глава VII. Порядок в неживой природе. Системы далекие от равновесия. Нелинейные эффекты и самоорганизация в плазмохимии</b>	129
7.1. Разделение неравновесной плазмы на подсистемы. Типы обратных связей	130
7.2. Физико-химические процессы в плазме и их влияние на возникновение нелинейных свойств неравновесной плазмы	131
<i>Механизмы возникновения нелинейности химически реагирующей неравновесной плазмы</i>	131
<i>Реакции заряженных частиц</i>	134
<i>Функция распределения электронов по энергиям</i>	134
<i>Баланс электронов. Ион-молекулярные взаимодействия</i>	134
<i>Анализ важнейших реакций заряженных частиц</i>	137
<i>Процессы ионизации</i>	137
<i>Захват электронов</i>	137
<i>Разрушение отрицательных ионов</i>	137
<i>Ион-молекулярные реакции</i>	137
<i>Объемная рекомбинация заряженных частиц</i>	138
<i>Диффузия заряженных частиц и гетерогенная рекомбинация</i>	138
<i>Реакции нейтральных частиц</i>	138
<i>Гомогенные взаимодействия нейтральных активных частиц</i>	138
7.3. Механизм обратной связи в химически реагирующей плазме	139
7.4. Некоторые формальные модели нелинейной неравновесной плазмы	141
7.4.1. Подсистема объемных химических реакций. Колебательные реакции, инициируемые плазмой	141
<i>Модифицированный брюсселятор</i>	142
7.4.2. Подсистема гетерогенных химических реакций. Влияние газообразных продуктов плазменного травления на динамику модифицирования поверхностных свойств полимеров. Плазмохимический «гетерогенный» осциллятор	144
7.4.3. Плазмохимический осциллятор (динамика изменений объемных свойств плазмы при наличии обратной связи)	146

7.4.4. Влияние химических превращений на баланс зарядов. Бистабильность	147
7.4.5. Взаимосвязь подсистемы гетерогенных химических реакций с тепловым резервуаром. «Локальный» взрыв	151
7.5. Экспериментальные наблюдения эффектов самоорганизации в химически реагирующей нелинейной плазме пониженного давления	155
<i>Результаты визуальных наблюдений</i>	155
<i>Экспериментальные исследования динамики изменений параметров тлеющего разряда низкого давления с химически реагирующей граничной поверхностью</i>	156
<i>Обобщение экспериментальных данных и предварительный анализ эволюции химически реагирующей плазмы</i>	157
<i>Переходный период</i>	157
<i>Типы асимптотического поведения химически активной плазмы</i>	160
7.6. Проявление нелинейности в физических свойствах неравновесной плазмы и её химическая активность	165
<i>Химическая активность Т – и Н – форм кислородной плазмы</i>	167
<i>Проявление нелинейных свойств системы плазма-полимер в процессе модифицирования полимеров</i>	168
7.7. Проявление нелинейности в физических свойствах тлеющего разряда атмосферного давления с электролитным катодом	169
<b>Заключение</b>	173
<b>Список рекомендуемой литературы</b>	174

Наш темный глаз печально  
слеп,  
и только плоскость  
нам знакома.  
Наш мир широкий только  
склеп  
в подвале  
творческого дома.

Ф. Сологуб

На опрокинутый кувшин.....1923

### **Предисловие**

*Внимательно посмотрев на хорошо знакомые нам разделы классической физической химии, мы можем обратить внимание на то, что в фундаментальных основах её основных разделов лежат линейные соотношения. Вспомним также, что фактически хорошо знакомая нам физическая химия преимущественно имеет дело с системами равновесными или близкими к состоянию равновесия. Это касается также и классической химической кинетики, в которой несложно увидеть выражения типа Больцмановского распределения, проявляющееся, например, в уравнении Аррениуса. В то же время реальные процессы всегда протекают в системах большей или меньшей степени неравновесных. Реальные процессы всегда связаны с разнообразными потоками, которые лишь в ограниченном диапазоне условий описываются линейными соотношениями. Как мы в дальнейшем убедимся, большое отклонение систем от равновесного состояния всегда связано с возникновением у них нелинейных свойств.*

## Глава I. Термодинамическое равновесие. Нарушение равновесия. Виды неравновесных систем

### 1.1. Условия термодинамического равновесия

Начиная изучать курс классической феноменологической термодинамики, мы, прежде всего, определяем понятие термодинамически равновесной системы. Позже мы сформулируем все строгие условия термодинамического равновесия, а сейчас подчеркнём его важнейшие качественные признаки. *Равновесная система неизменна во времени и однородна в пространстве.* Отсюда с неизбежностью вытекает, что в равновесной системе не могут идти никакие процессы (например, химические) и не могут распространяться потоки (частиц, зарядов, тепла, массы и т.д.). Что же тогда даёт классическая термодинамика?

*Она позволяет точно описать состояние равновесной системы, которые, как мы знаем, характеризуются такими величинами, как давление, объём, температура, концентрации химических компонентов.*

Взаимосвязанные изменения этих величин, вызванные внешними по отношению к этой системе причинами, ведут к переходу системы в новое состояние. *Это новое состояние термодинамика также точно описывает.* Таким образом, мы знаем исходное и конечное состояние, но ничего не можем сказать о пути перехода между ними – о процессе. Мы только можем, сравнивая характеристики исходного и конечного состояний, судить о возможности перехода между ними. Более того, оказывается, что из упомянутых выше величин, характеризующих состояние, мы можем скомбинировать другие величины. Их изменения при переходах между состояниями не зависят от пути процесса, а определяются только начальным и конечным условиями. По определению эти комбинации характеристик нужно назвать потенциалами. Это термодинамические потенциалы. Они разные в зависимости от того, какие характеристики систем поддерживаются постоянными. Например, при  $p, T = \text{const}$  это потенциал Гиббса ( $G$ ), при  $V, T = \text{const}$  – потенциал Гельмгольца (свободная энергия  $F$ ). Рассчитав изменения этих потенциалов, мы можем судить о вероятности перехода между состояниями при указанных фиксированных характеристиках.

*Но, подчеркнём ещё раз, мы ничего не можем узнать о самом процессе перехода и в первую очередь мы не можем судить о времени, требуемом для перехода.*

***В классической термодинамике нет такого параметра – время.***

Действительно, в термодинамике мы встречаемся только с одним процессом – квазистатическим. Он представляет собой (бесконечно медленный) переход между бесконечно близкими друг к другу состояниями равновесия. В реальности никого не интересуют бесконечно медленные процессы. В реальности, как правило, нужны процессы, идущие по возможности быстро. Более того, на практике при



осуществлении химических процессов в реакторах всегда одновременно существуют потоки – потоки массы и тепла, как минимум. Таким образом, *практически мы не имеем дело с равновесными системами, а всё, что мы знаем из термодинамики, применимо именно к равновесным системам. Как же быть? 1. Можем ли мы для реальных неравновесных систем применить все знания, накопленные классической равновесной термодинамикой? 2. Как ввести время в описание реальных систем, причём в описание на языке феноменологической (не статистической) классической термодинамики.*

Чтобы подойти к ответам на эти вопросы, определим более конкретно и точно условия термодинамического равновесия и попробуем понять, в чём суть нарушений равновесия, что такое неравновесные системы. При этом рассмотрим проблему с точки зрения феноменологического подхода термодинамики, а также с точки зрения физической кинетики (статистической физики).

В этой таблице у нас часто встречается упоминание о малом и большом отклонении от состояния равновесия. Возникает подозрение, что в этом «зарыта собака». Попробуем разобраться, в чём здесь дело. Начнём с попытки взглянуть на наши системы с точки зрения их статистического описания. Ограничимся при этом представлениями классической статистики.

## 1.2. Статистическое описание систем многих частиц

Цель статистического исследования состоит в описании и объяснении макроскопических свойств систем, состоящих из большого числа частиц. Макроскопические свойства выступают при этом как средние величины, рассчитываемые в соответствии с математическим аппаратом теории вероятности. Наиболее общей задачей статистической физики является нахождение распределения энергии в системе.

Основа метода статистики состоит в замене изучения изменений данной системы во времени на изучение совокупности многих аналогичных систем – ансамбля систем. При такой замене необходимо быть уверенным в том, что каждая система ансамбля рано или поздно пройдет через все стадии изменений, присущие системам данного типа. Это предположение составляет суть *эргодической гипотезы*. Системы удовлетворяющие (или почти удовлетворяющие) эргодической гипотезе, называются *эргодическими (квазиэргодическими)*.

Ниже мы ограничимся системами частиц, подчиняющимися классической механике. Состояние каждой частицы такой системы можно описать набором обобщенных координат  $q$  и обобщенных импульсов  $p$ .

Таблица 1.1. Условия равновесия и критерии отклонения от равновесия

	Равновесные системы		Неравновесные системы	
	Макроскопические критерии	Статистические критерии	Макроскопические критерии	Статистические критерии
1	$G, F, S \neq f(\bar{r})$ , $G, F, S \neq f(t)$	<p>Распределение энергии по всем степеням свободы описывается Максвелл-Больцмановской функцией с единым для всех степеней свободы параметром – температурой. На каждую поступательную степень свободы приходится энергия <math>(1/2)kT</math>.</p>	<p>При малом отклонении от равновесия <math>G, F, S = f(\bar{r})</math>, <math>G, F, S = f(t)</math></p> <p>При большом отклонении от равновесия термодинамические потенциалы не существуют</p>	<p>При малом отклонении от равновесия Максвелл-Больцмановский параметр – температура зависит от координат и времени. При большом отклонении от равновесия единого параметра распределения - температуры не существует. Функции распределения энергии по всем степеням свободы различны.</p>
2	<p>Все термодинамические потенциалы минимальны, энтропия максимальна</p>	<p>Справедлив принцип детального баланса, утверждающий, что при равновесии каждый элементарный акт в точности компенсируется встречным процессом, идущим в точности тем же путём</p>	<p>При малом отклонении от равновесия достижение стационарного состояния отвечает минимуму производства энтропии. При большом отклонении от равновесия направление эволюции системы определяется условием уменьшения функции Ляпунова, обращаемой вблизи равновесного состояния в энтропию.</p>	<p>При малом отклонении от равновесия принцип детального баланса выполняется локально, при большом отклонении не выполняется</p>