

УДК 311:54(035.3):557.1

СТОХАСТИЧЕСКИЕ, ХАОТИЧЕСКИЕ
И ЦИКЛИЧЕСКИЕ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Егоренков Н. И., Стародубцев И. А., Стародубцева М. Н.

Учреждение образования

«Гомельский государственный технический университет им. П. О. Сухого»

Учреждение образования

«Гомельский государственный медицинский университет»

Учреждение образования

«Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины»

г. Гомель, Республика Беларусь

Введение

Автокаталитические (самоускоряющиеся) процессы широко распространены в реальном мире. Природа их самая разнообразная. Это могут быть механические; физические, в том числе электрические; химические и биологические, включая биохимические; а также социальные, в частности, экономические процессы. Необходимым условием их осуществления является наличие механизма обратной связи. В зависимости от конкретных условий процесса скорость образования продукта может быть различной не только по величине, но и по характеру (увеличение скорости, постоянная скорость, режим гармонических колебаний, хаотический режим и др.). Не только фундаментальными природными процессами, а также процессами, обеспечивающими функционирование живых существ, но и широко используемыми человеком в производстве жизненных благ являются химические процессы. Химические реакции сложны и многообразны. Поиск закономерностей протекания и объяснение механизма реакций остается актуальной научной проблемой. Математика, описывая реальные процессы, абстрагируется от природы элементов, участвующих в них. Одно и то же математическое уравнение может описывать совершенно разные по природе процессы (механические, физические, химические и др.). Это позволяет выявлять общие закономерности в процессах, которые, на первый взгляд, не имеют между собою ничего общего.

Цель исследования: анализ автокаталитических химических процессов.

Результаты и их обсуждение

Химическая реакция — взаимодействие частиц (например, А и В) с образованием частиц другой природы — качественно иных частиц (например, С) (уравнение 1):



где а, b, с — стехиометрические коэффициенты, k_1 и k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций. В соответствии с законом действующих (действия) масс скорость элементарной химической реакции при постоянной температуре, то есть кинетическое уравнение реакции, записывается в виде (уравнение 2):

$$dC/dt = k_1 [A]^a [B]^b \quad (2)$$

где $[A]$ и $[B]$ — молярные концентрации частиц А и В. В случае равных единиц стехиометрических коэффициентов (уравнение 3):

$$dC/dt = k_1 A B \quad (3)$$

Химическое взаимодействие — это результат случайной встречи частиц, обладающих необходимой для преодоления энергетического барьера реакции энергией (скоростью). На

языке математической теории случайных событий (теории вероятностей) химическое взаимодействие (появление способных к химическому взаимодействию частиц А и В в одном и том же месте) — это одновременная реализация двух случайных событий. В статистике независимых событий вероятность одновременного появления единичных событий А и В, то есть реализация нового случайного события, равна произведению вероятностей исходных событий [1]. Этот закон статистики является ничем иным как сформулированным на языке теории вероятностей химическим законом действующих масс (уравнение 3) для химической реакции в разреженной смеси веществ А и В (газообразное состояние или разбавленные растворы). Соответственно, вероятность одновременного появления нескольких (а) независимых событий А и нескольких (b) независимых событий В равна произведению вероятностей событий А в степени а и событий В в степени b, что соответствует уравнению (2). Основа химического процесса — совокупность случайных событий, стохастический процесс.

Каталитические реакции бывают двух типов: автокаталитические и реакции с участием специальных катализаторов (ферментов, энзимов), которые могут быть простыми и сложными (холоферментами), состоящими из апофермента и кофермента. Циклический процесс восстановления катализатора может происходить в элементарной реакции, а может включать целую цепочку реакций. Широко распространены в живых системах циклические ферментативные окислительные процессы (например, орнитиновый цикл, цикл трикарбоновых кислот). Для автокаталитической реакции с образованием частиц X при равных единице стехиометрических коэффициентах для исходных реагентов (уравнение 4):



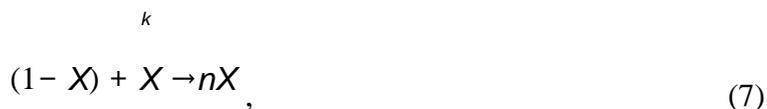
в случае неограниченного ресурса частиц А (постоянной их концентрации, значение которой в этом случае можно принять равным единице) скорость прямой реакции, если опустить квадратные скобки при обозначении концентраций, равна (уравнение 5):

$$dx/dt = kx, \quad (5)$$

и зависимость выхода продукта реакции от времени описывается уравнением (уравнение 6):

$$x = e^{kt}, \quad (6)$$

В случае ограничения ресурса по частицам А (количество частиц А в среде не возобновляется, их концентрация вследствие реакции уменьшается), то есть в случае (уравнение 7):



скорость реакции равна (уравнение 8):

$$dx/dt = kx(1 - x), \quad (8)$$

следовательно, события становятся зависимыми.

Следует отметить, что не только все законы механики выполняются в физике, а законы физики — в химии, но и законы химии выполняются не только в биологической химии, но и в биологии в целом. Так, уравнение (8) есть ничто иное, как закон Ферхюльста, описывающий скорость изменения численности биологических популяций (например, животных) в случае ограниченных ресурсов, а уравнение (6) — закон размножения Мальтуса (роста численности населения при неограниченных ресурсах). Уравнение (8) выполняется также в экономике (закон Кондратьева, описывающий динамику капитала). Если происходит взаимодействие нескольких (n) частиц А с частицей X, то

$$dx/dt = kx(1 - x)_n \quad (8)$$

Если частицы представить как сферы (шары), то согласно принципу трансверсальности, рассматривающим типичные сечения многообразий, в трехмерном пространстве общую структурно устойчивую границу (область пересечения) могут иметь не более чем четыре частицы (отсюда, в частности, следует, что алгебраические уравнения выше четвертой степени не разрешимы в радикалах: если корни алгебраического уравнения рассматривать как вершины геометрической фигуры, точнее шары, то однозначно определяемую их область пересечения, точки которой равноудалены от центра шаров, могут иметь не более четырех шаров). Применительно к химическим реакциям это означает, что в элементарной химической реакции реально могут участвовать не более четырех частиц, то есть общий кинетический порядок элементарной реакции не может быть больше четырех (это и наблюдается в действительности). Уравнение (8) можно представить в виде (уравнение 9, 10):

$$dx/dt = k a x(1 - a x_2^2 + a x_3^3 - a x_4^4 + a x_5^5 - a x_6^6 + \dots) \quad (9)$$

или

$$a_0 - a x a x_1 + x_2^2 - a x_3^3 + a x_4^4 - a x_5^5 + a x_6^6 - \dots = 0 \quad (10).$$

Модельно химическая реакция — аналог пересечения шаров, а физическое взаимодействие молекул — аналог их контакта. Поэтому для описания химических процессов ряд (10) следует ограничить членом с четвертой степенью (в математической теории катастроф для описания поведения физической системы разложенную в ряд ее потенциальную функцию ограничивают, естественно, членом более высокой степени).

Так как любой реальный процесс, включая химическую реакцию (химическое взаимодействие), является дискретным процессом, то логистическое дифференциальное уравнение (8) можно заменить итерационным (рекурсивным) отображением (уравнением 11):

$$x_{n+1} = kx_n(1-x_n) \quad (11)$$

Уравнение (11) — квадратное уравнение, то есть зависимость x_{n+1} от x^n описывается параболой, высота которой определяется k (константой скорости процесса). Дискретную динамику кумулятивного процесса изменения x (накопления продукта) описывает уравнение 12:

$$x_{n+1} = (1 - kx) x_n^{2n} \quad (12)$$

Анализ отображений $x_{n+1} = f(x_n)$ выполнил Фейгенбаум, выявив универсальные закономерности в поведении такого рода систем. При $0 < k < 2$ анализируемая величина постепенно возрастает до определенного предела (неподвижная точка, точка пересечения биссектрисы с параболой, устойчивое равновесие). Если $k > 2$, то процесс начинает осциллировать (возникают колебания, бифуркации значений) при $k = \text{const}$. Колебания возникают сначала между двумя уровнями значений x (циклический процесс). Например, такого рода явление наблюдается в физике — в области фазового перехода I рода «жидкость-газ» (конденсация-испарение) при постоянной температуре T и постоянном давлении p (страта Максвелла на фазовой диаграмме вещества). При увеличении k колебания возникают между четырьмя, восьмью и т. д. уровнями x (происходит последовательное удвоение периода колебаний). Если k_n — значение параметра роста, соответствующее n -ой бифуркации, когда происходит смена периодов колебаний, то

$(k_n - k_{n-1}) / (k_{n+1} - k_n)$ сходится к значению $4,669\dots$, когда $n \rightarrow \infty$ («число Фейгенбаума»). Удвоение периода напоминает фрактал, основанный на двоичной системе с показателем

масштабирования, равным числу Фейгенбаума. Наконец, при $k = 2,57$ процесс становится «хаотическим». Внутри «хаотической» области существует бесчисленное множество «окон» с устойчивыми периодическими точками. Структура каскада бифуркаций за точкой хаоса соответствует структуре каскада бифуркаций, предшествующего ей (так называемый обратный каскад). Около точки полного «хаоса» ($k=3$) имеется только одна хаотическая полоса, распадающаяся при $k = 2,679$ на две, при $k = 2,593$ на четыре, затем на 8, 16, 32 полос и т. д. до бесконечности. Область $k = (2,57 - 3)$ — область «хаоса» с окнами устойчивости.

Следует отметить, что рассматриваемые колебания являются не переходным процессом (переходным режимом), а установившимися (стационарными) колебаниями.

Процесс, в том числе при $k \geq 3$ (область «хаоса»), полностью воспроизводим, он предопределен уравнением поведения системы (11), то есть строго детерминирован (теоретически предсказуем). Однако реально в связи с ограниченностью возможностей человека поведение системы в такой области фактически непредсказуемо. Это область так называемого «детерминированного хаоса». Зависимость x от k — бифуркационная диаграмма. «Детерминированный хаос» — характерное свойство нелинейных систем, то есть систем, описываемых дифференциальными уравнениями (и, соответственно, их отображениями), с переменной состояния системы в степени 2 и выше. Практически все реальные системы являются нелинейными системами.

Автоколебательные, в том числе циклические, по динамике продукта химические реакции известны в химии очень давно (со средних веков), но вследствие их непривычности для нашего сознания (консерватизма мышления) они долгое время игнорировались. Яркий пример их неприятия научной общественностью — колебательная химическая реакция Белоусова-Жаботинского [2].

Заключение

Следующие из закона действующих (действия) масс уравнения, в том числе описывающие автокаталитические процессы в системах с ограниченным ресурсом, выполняются не только в химии, но также в физике, в биологии и в социологии (экономике). Это общий для систем многих движущихся и взаимодействующих между собою частиц различной природы (молекулы, животные, хозяйствующие субъекты и др.) закон, если эти системы с точностью до изоморфизма один и тот же объект (структурно тождественные системы). При этом появляется возможность с единых позиций описать различные по природе процессы с изменяющейся скоростью, включая циклические и хаотические режимы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Леви, П. Стохастические процессы и броуновское движение / П. Леви. — М.: Глав. ред. физ.-мат. лит-ры, 1972.
2. Жаботинский, А. М. Концентрационные автоколебания / А. М. Жаботинский. — М.: Наука, 1974.