

Дисциплина: Синергетика для инженеров

Преподаватель: профессор каф. общей физики Н.Н. Никитенков

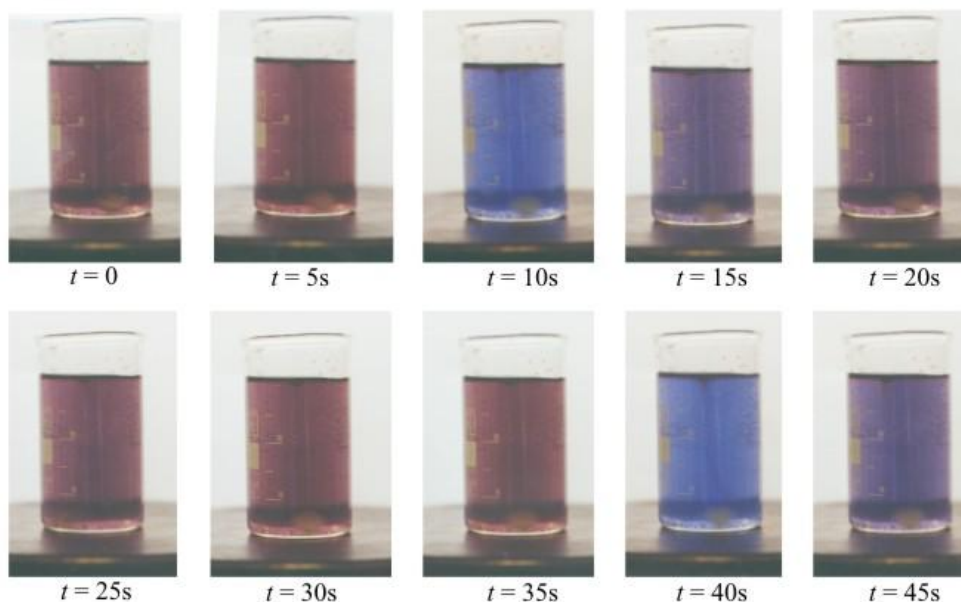
## **Самоорганизация в химии и гидродинамике**

- **Реакция Белоусова-Жаботинского**
- **Структуры Тьюринга**
- **Вихри Тейлора**
- **Структуры в турбулентности**

## Явления самоорганизации в химии

- Под явлениями самоорганизации в химии традиционно понимают химические реакции каталитического окисления различных восстановителей, протекающие в автоколебательном режиме. При этом наблюдаются колебания концентраций окисленной и восстановленной форм катализатора и множество пространственно-временных диссипативных структур. Такие реакции получили общее название – реакции Белоусова-Жаботинского (БЖ). В 1951 году их открыл химик с химфака МГУ Б.П. Белоусов.
- Ячейки Бенара – пример самоорганизации обусловленной обменом энергией между системой и окружающей средой. В реакции БЖ химически активная система обменивается с внешней средой веществом.

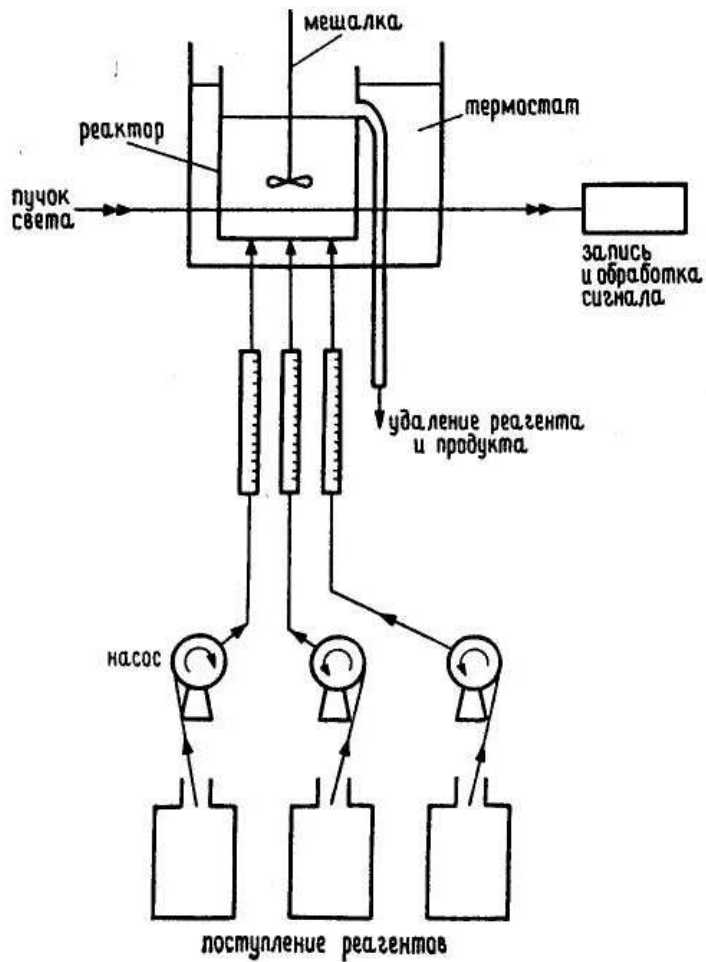
- Первыми были обнаружены колебания концентраций окисленной и восстановительной форм церия (катализатора) в реакции взаимодействия *лимонной кислоты с броматом калия*. Раствор регулярно менял окраску от бесцветной (обусловленной наличием  $\text{Ce}^{4+}$ ) к желтой (обусловленной  $\text{Ce}^{3+}$ ), затем снова к бесцветной и т.д. При этом **период колебаний сильно уменьшается с повышением кислотности среды и температуры (управляющие параметры)**. Колебания можно было легко наблюдать визуально, их период (10–100 сек., в зависимости от величины управляющих параметров) находится в пределах естественного для человека–наблюдателя масштаба времени. Позже была открыта аналогичная реакция при смешивании в пробирке растворов *серной и малоновой кислот, сульфата церия и бромида калия*. При добавлении в пробирку ферроина, смесь начинает периодически менять цвет с голубого (обусловленного  $\text{Fe}^{3+}$ ) на красный (обусловленный  $\text{Fe}^{2+}$ ).



## Изменение цвета реакционной смеси в реакции Белоусова — Жаботинского с ферроином

В показанной системе (пробирке) колебания быстро затухают.

Сколь угодно долго аналогичные реакции могут продолжаться в устройствах, обеспечивающих непрерывную подачу в систему реагентов и отвод продуктов реакции, например, с таких:

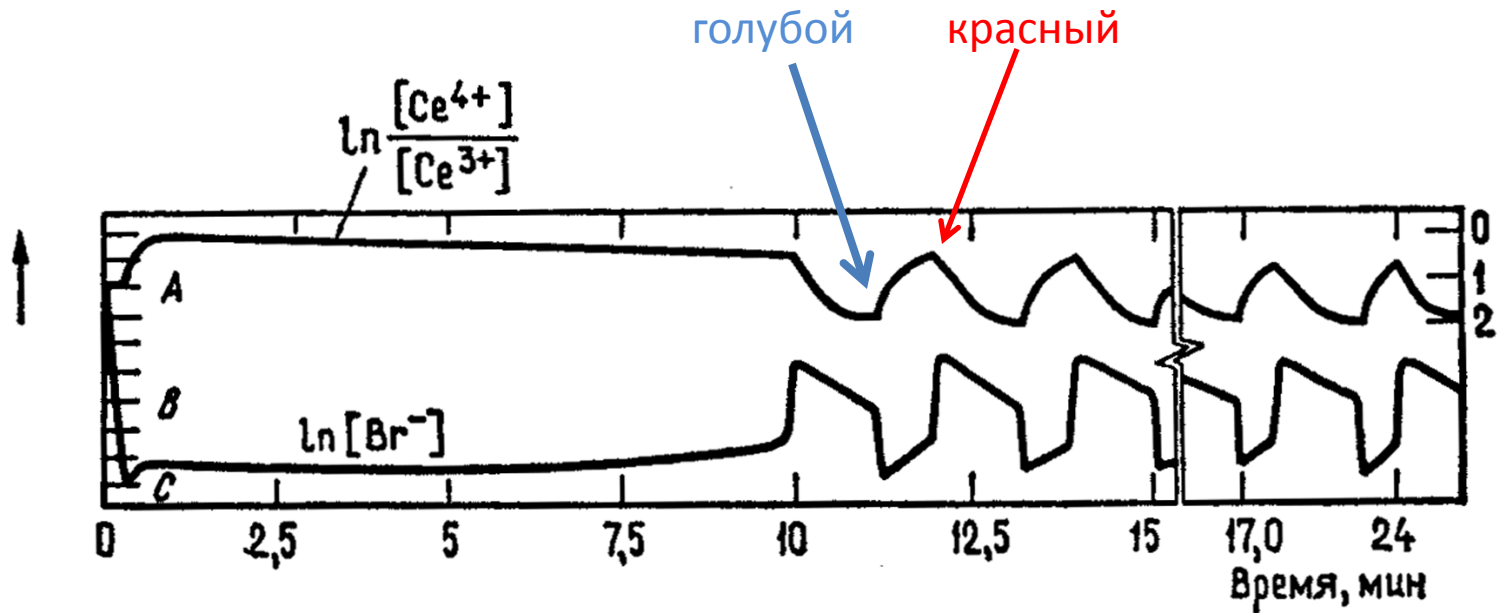


Позволяет управлять удаленностью системы от равновесия изменением скорости поступления химических веществ в систему, т.е. изменением **времени пребывания** этих веществ в реакционном объеме.

При малом **времени пребывания**, не допускается выравнивания скоростей прямой и обратной реакций. При этом **поведение системы будет неравновесным.**

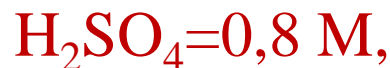
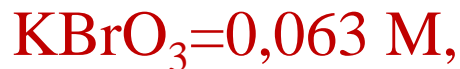
При большом времени пребывания в системе достигается однородное стационарное состояние – концентрации остаются постоянными во времени. Это - состояние химического равновесия - аналог режима теплопроводности ( $\Delta T < T_c$ ) в системе Бенара.

Схема открытой химической системы (химический реактор).



Зависимость логарифма концентраций от времени в ходе реакции Белоусова-Жаботинского. Измерено потенциометрическим методом.

Начальные значения концентраций:



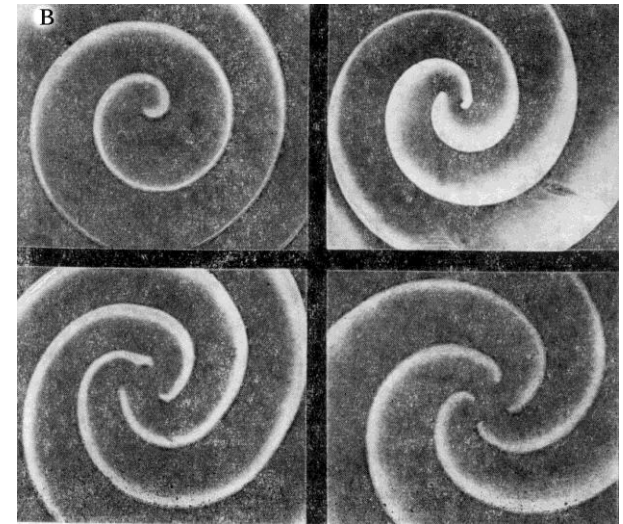
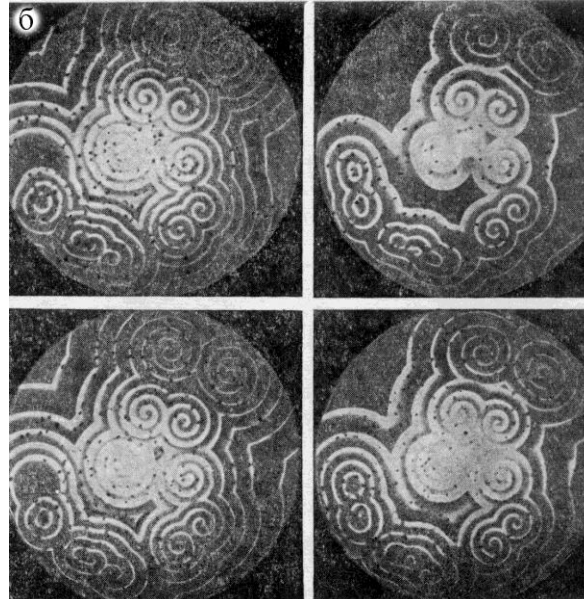
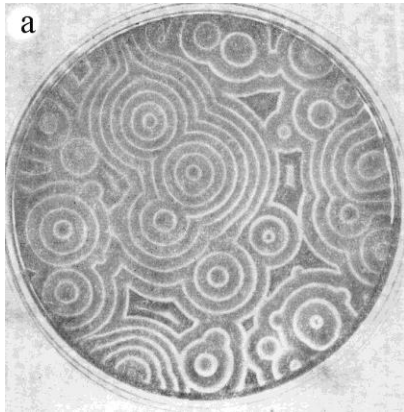
- Эти колебания и периодическое изменение цвета можно рассматривать как ***химические часы*** – устройство для измерения времени с помощью внутренней динамики системы.
- Используя понятие времени, можно сказать, что в режиме однородного стационарного состояния (которое асимптотически устойчиво!) для системы не существует выделенного направления времени.
- В периодическом режиме время проявляется в виде фазы периодического движения и соответственно в заранее заданной последовательности максимумов различных концентраций, сменяющих друг друга. Такой переход называют ***нарушением временной симметрии***.
- Таким образом, как и при формировании ячеек Бенара неравновесность системы приводит к ***крупномасштабным корреляциям***.

# Реакция Белоусова-Жаботинского в неоднородной системе.

## Химические автоволны.

Если реакция БЖ протекает без перемешивания, то это приводит к развитию *пространственных неоднородностей*.

• Для постановки эксперимента достаточно в чашку Петри, тонким слоем налить реагенты. При этом на поверхности этого слоя можно наблюдать регулярные пространственно-временные картины *в виде распространяющихся волновых фронтов*.

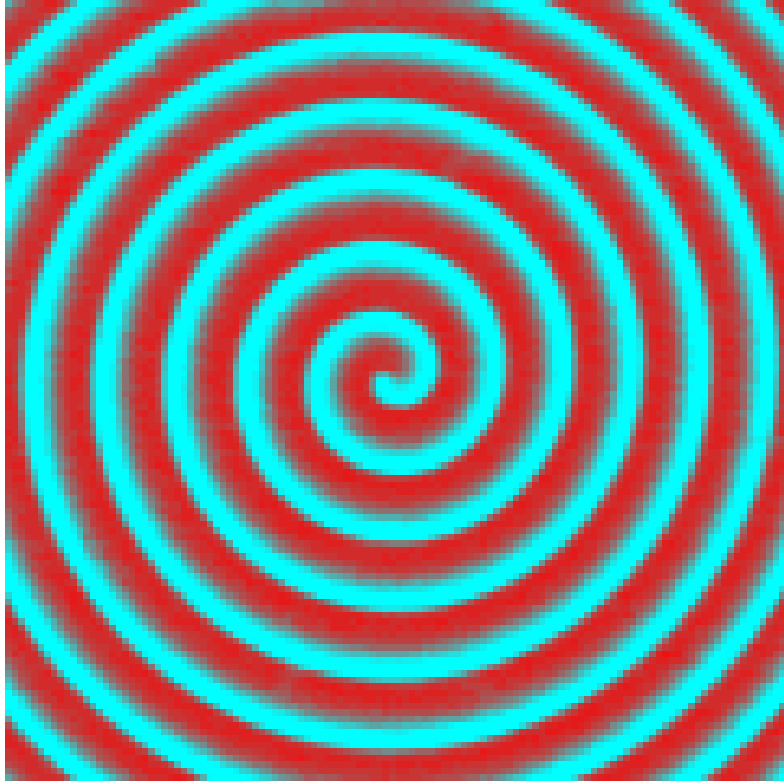


*кольцевые фронты*

*спиральные фронты*

*многозаходные спирали*





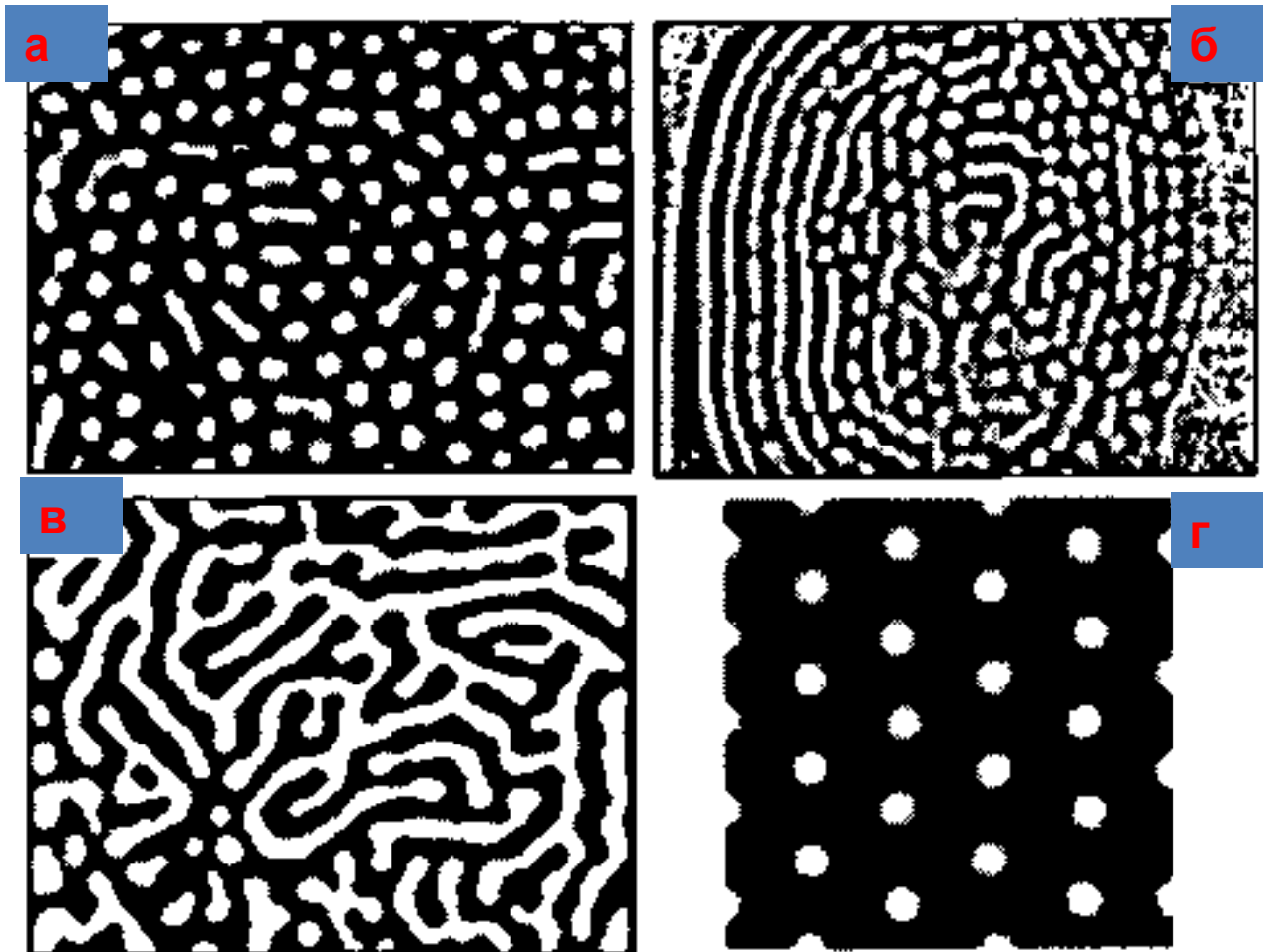
- Нарушение симметрии в случае картины *кольцевых фронтов* сходно с нарушением симметрии при образовании ячеек Бенара: и там и здесь система теряет инвариантность вдоль определенного направления в пространстве.
- С другой стороны, нарушение симметрии, связанное с образованием спиралей носит иной характер: оно связано с понятием *хиральности* (упрощенно – направлением вращения).
- Ранее, Луи Пастер (1822–1895 гг.): характерной особенностью всех белковых молекул, входящих в состав живых организмов является то, что все они являются *изомерами левовращающими (против часовой стрелки) вектор поляризации света*. А в неживой природе существуют *только правовращающие свет изомеры белков*. Это свойство со времен Пастера называют хиральностью и считают *одной из фундаментальных характеристик жизни (живого вещества)*.

# Химические реакции в сочетании с диффузией. Структуры Тьюринга.

- В 1952 году А.М. Тьюринг теоретически установил, что в первоначально однородной среде, в которой протекают химические реакции с диффузией, может установиться *периодическое в пространстве и стационарное во времени распределение концентраций*.
- Простейшие структуры Тьюринга (конец 1950-х годов) представляют собой горизонтальные, различным образом окрашенные слои реакционной смеси, образующиеся в пробирке в процессе реакции БЖ. Но если система замкнута, то слои со временем исчезают.
- Более сложную картину получили в 90-е гг. в устройстве, состоящем из двух плоских оптических стекол, разделенных тонкой (80-100 мкм) тефлоновой прокладкой с внутренним диаметром 25 мм и внешним 50 мм.

- Внутренняя область реактора (диаметром 25 мм) заполнена реакционной аэрозольной микроэмульсией (АМ) так, что свободного места (пузырей воздуха) нет (АМ – физическая среда, в которой могут диффундировать, сталкиваться, сливаться и разделяться **капельки воды нанометрового диаметра**). Оптические стекла слегка сжаты. За структурами в реакторе **наблюдают через стереомикроскоп, снабженный цифровой (ССД) камерой, соединенной с компьютером**. Освещение реактора производится через интерференционный фильтр с длиной волны пропускания, соответствующей максимуму поглощения используемого катализатора. Типичные стационарные во времени структуры Тьюринга показаны на следующем слайде. Во всех случаях характерный пространственный размер структур Тьюринга около 0,2 мм. На рисунке б показаны структуры, образующиеся **из набегающих триггерных волн**, которые вначале, когда они вплотную приближаются к зоне структур Тьюринга, как бы застывают и образуют полосы, а затем медленно (минуты и десятки минут) разваливаются на пятна.

Структуры Тьюринга в системе «реакция БЖ с АМ». Размер кадра: (а, в) – 2,6x1,9 мм, (б) – 3,8x2,8 мм, (г) – 50x50 (безразмерные единицы, переход к сантиметрам осуществляется умножением на  $(10^{-5})^{1/2}$ ). Черный цвет соответствует большей концентрации ферроина, белый – большей концентрации ферриина.



Пятна (а), пятна с полосами (б), лабиринт (в), компьютерное моделирование (г)

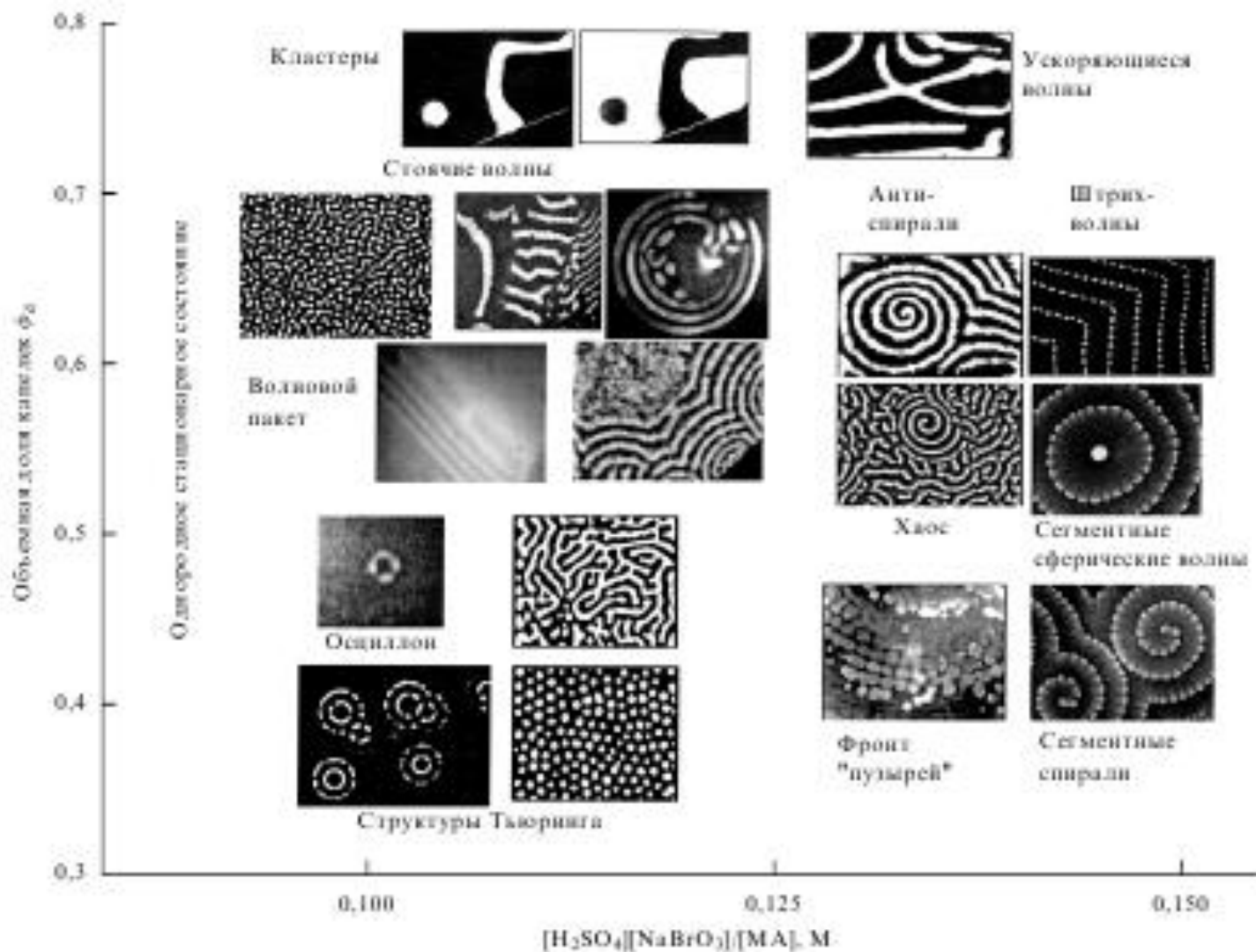
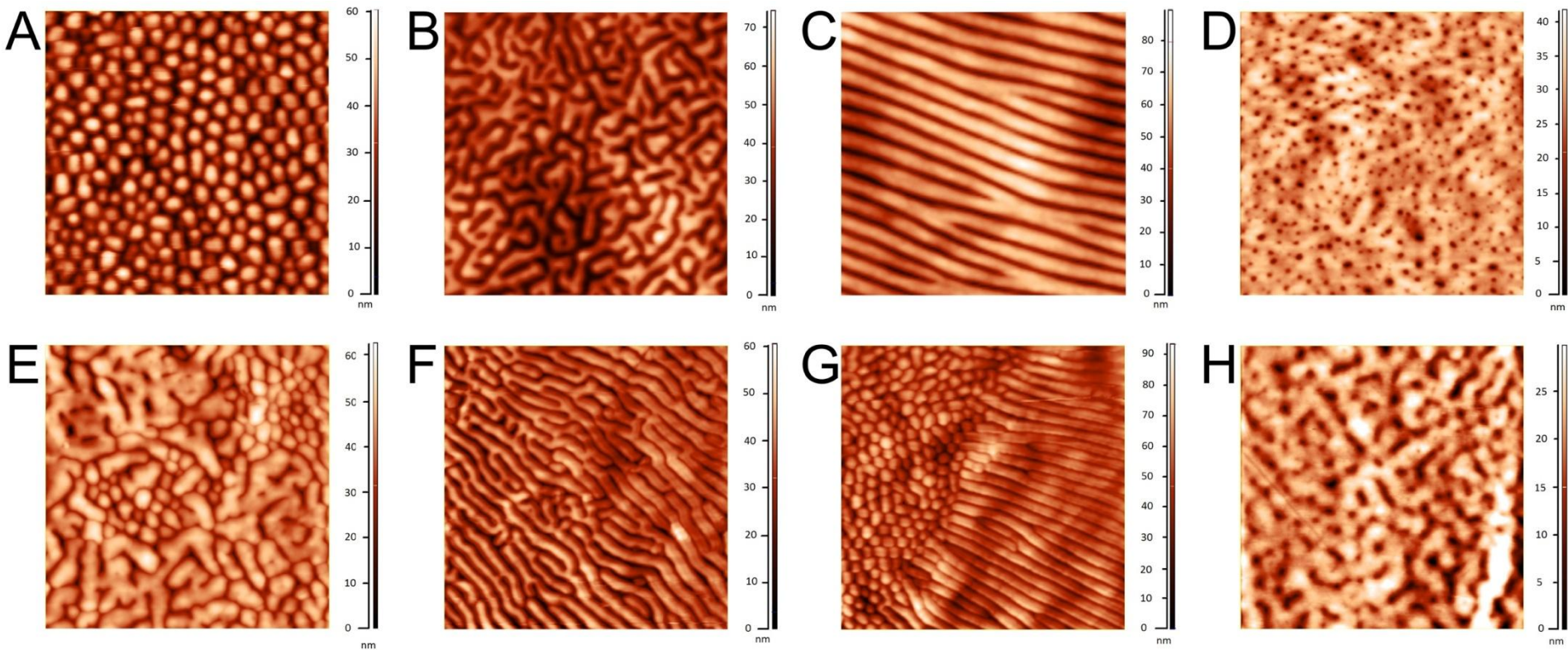


Рис. 23. Сводная таблица структур, обнаруженных в БЖ – АОТ-системе. Полосатые и сферические стоячие волны неустойчивы и со временем превращаются в пятнистые стоячие волны, показанные в ряду стоячих волн слева. Соответствие структур осям абсцисс и ординат весьма условное.

Обратные микроэмульсии на основе анионного ПАВ бис-2-этилгексил-сульфосукцината натрия (АОТ)



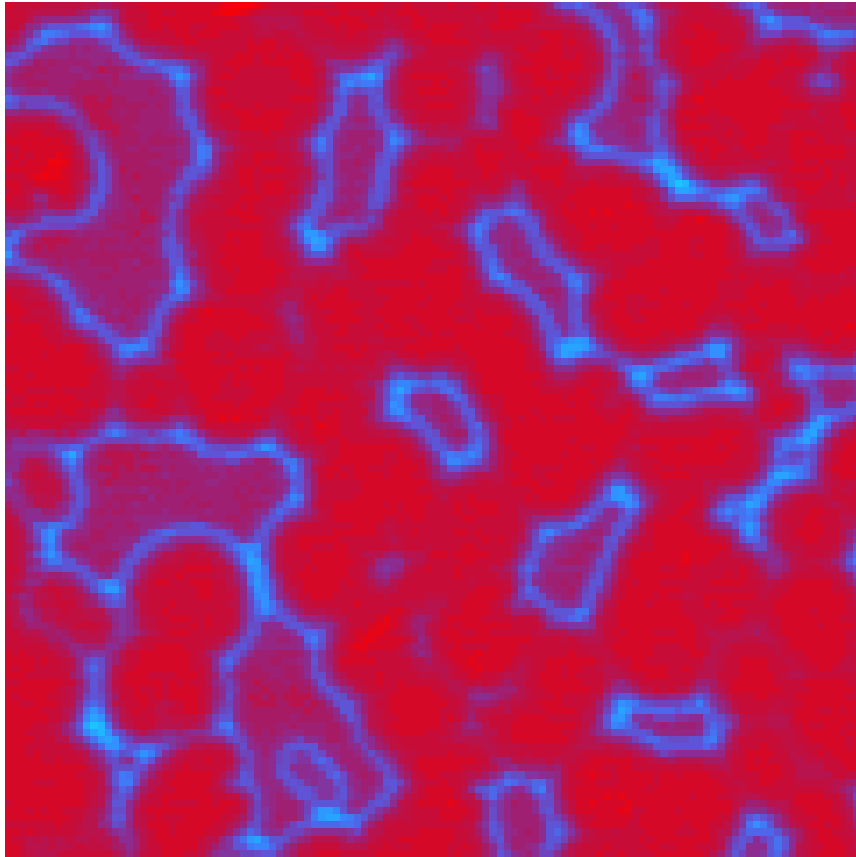
## Роговицы членстоногих

- **Морфогенез** — это процесс возникновения новых структур и изменения их формы в ходе индивидуального развития организмов.

Структуры Тьюринга связаны с *проблемой морфогенеза, которая является одной из центральных в биологии.* Тьюринг пытался с помощью своей модели объяснить, почему некоторые живые организмы (например, кишечнополостные, черви, многоножки и другие) имеют близкое к периодическому строение. Или, как возникают пятна на шкуре животных.

Наибольшую трудность в решении проблемы морфогенеза представляет ответ на вопрос: *«Откуда первоначально недифференцированные клетки узнают, каким образом им далее дифференцироваться?»* В опытах, произведенных на эмбрионах, показано, что из *клетки пересаженной из центральной части тела в голову развивается в глаз.* Отсюда следует, что в ДНК отдельных клеток информации о дальнейшей дифференциации нет, *клетка получает ее от соседних клеток, после чего начинается дифференциация.* Тьюринг предположил, что носителем такой информации служит *химическая структура – морфоген, возникающая благодаря совместному действию химических реакций и диффузии.* Существует гипотеза, что при достаточно высокой концентрации морфогенов в работу включаются гены, что и ведет к дифференциации клеток. Существование морфогенов до сих пор окончательно не доказано, существуют лишь косвенные подтверждения.





## ТЕМА: Структуры в турбулентности. Вихри Тейлора.

- Термин «турбулентность» (от латинского turbo – вихрь, turbulentus – беспорядочный) ввел еще в XIX веке английский физик Кельвин (У. Томсон). Он применил для характеристики динамических процессов не только в жидкости, но и в газе и плазме, а также в смешанных средах.
- Примеры смешанных сред в инженерных конструкциях:
  - жидкость и газ в турбине,
  - частично ионизированный газ в магнито-гидродинамических генераторах,
  - газ с твердыми и жидкими частицами в ракетных двигателях твердого топлива.
- Проблемы описания перехода к турбулентности важны для инженерной практики, для гидро- и аэромеханики. Они решались многими физиками и математиками на протяжении последних 200 лет.

- С точки зрения физики, турбулентное движение (течение) представляет собой сложный волновой динамический процесс, составляющими которого являются три вида движения:
- **поступательное,**
- **вращательное и**
- **деформационное.**
- Наиболее простой вид движения (течения) – *поступательное прямолинейное* (ламинарное или послойное, когда соседние линии тока параллельны).
- Сложнее *вращательное течение*, «ротор», **вихрь**. Наглядная интерпретация – мгновенное вращение жидкой (газообразной) сферы малого диаметра вокруг центра. Наличие вихрей усложняет общую турбулентную картину течения.
- *Винтовые течения* – сложение двух течений: поступательного и вращательного (вихревого).

- Деформационная составляющая турбулентного течения является наиболее сложной в математическом описании и не достаточно хорошо изучена в настоящее время.
- Для турбулентного потока характерным деформационным движением является **кручение**. В отличие от вихревого и винтового течения, **кручение обладает свойством упругости потока по аналогии с твердым телом**.
- Кручение потока может наблюдаться либо в местах его соприкосновения со стенкой, либо на границе потоков с сильно различающимися свойствами.
- Воздействие на поток кручения приводит к образованию **вихревых жгутов, которые также как и вихри являются парными**. Такие жгуты внешне похожи на скрутку двух электрических проводов.



Поток топлива при  
расширении сопла

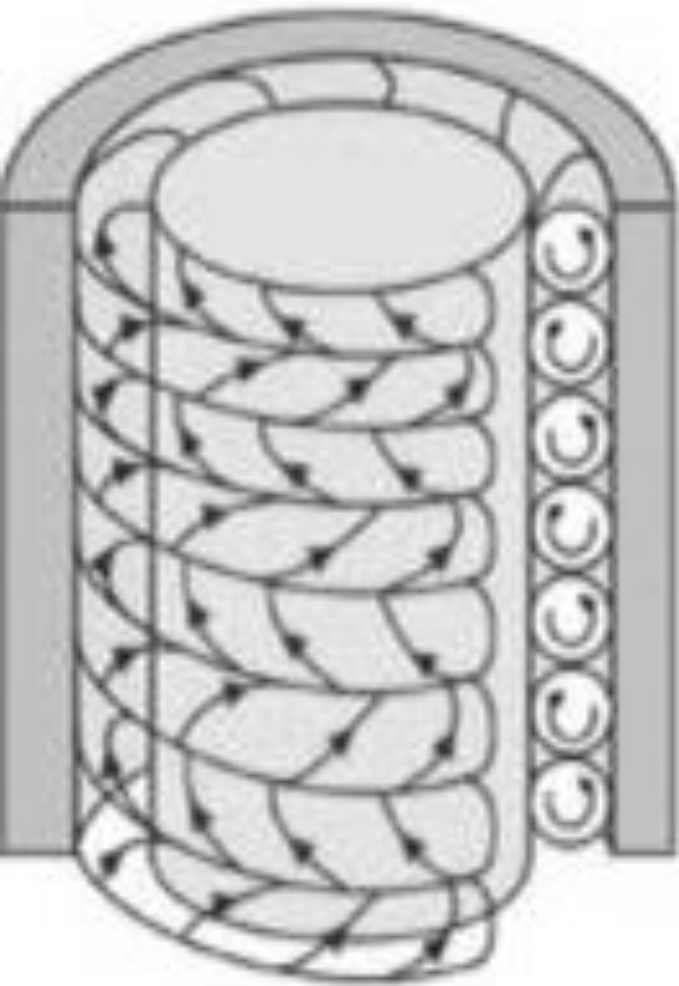


Струя гелия в потоке  
воздуха

## Кручение потока

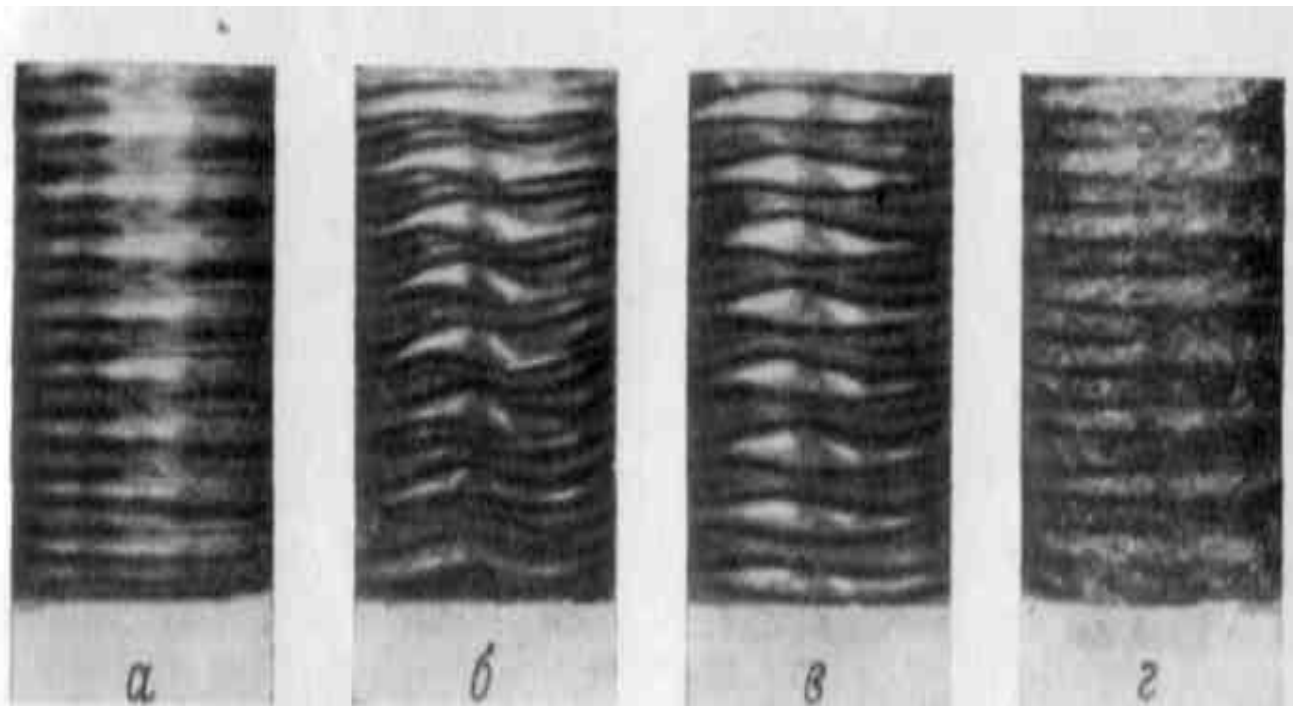
## Эксперимент Тейлора

Движение жидкости в промежутке между двумя коаксиальными цилиндрами: внутренний цилиндр вращается, наружный закреплен неподвижно, стенки из прозрачного материала.



При малых скоростях вращения – коаксиальные линии тока – внутренний цилиндр увлекает за собой жидкость за счет трения между поверхностью цилиндра и жидкостью.

При возрастании скорости – стационарные структуры – *вихри Тейлора*, в которых жидкость периодически движется то наружу, то внутрь в горизонтальных слоях. Вихри имеют регулярную чередующуюся структуру с правым и левым вращением и с осями, параллельными направлению скорости вращения внутреннего цилиндра.



## **Иерархия неустойчивостей в вихрях Тейлора:**

**(Управляющий параметр – скорость вращения  $\omega$ )**

*а* – образование вихрей Тейлора (1-е критическое значение  $\omega_{кр}$ ),

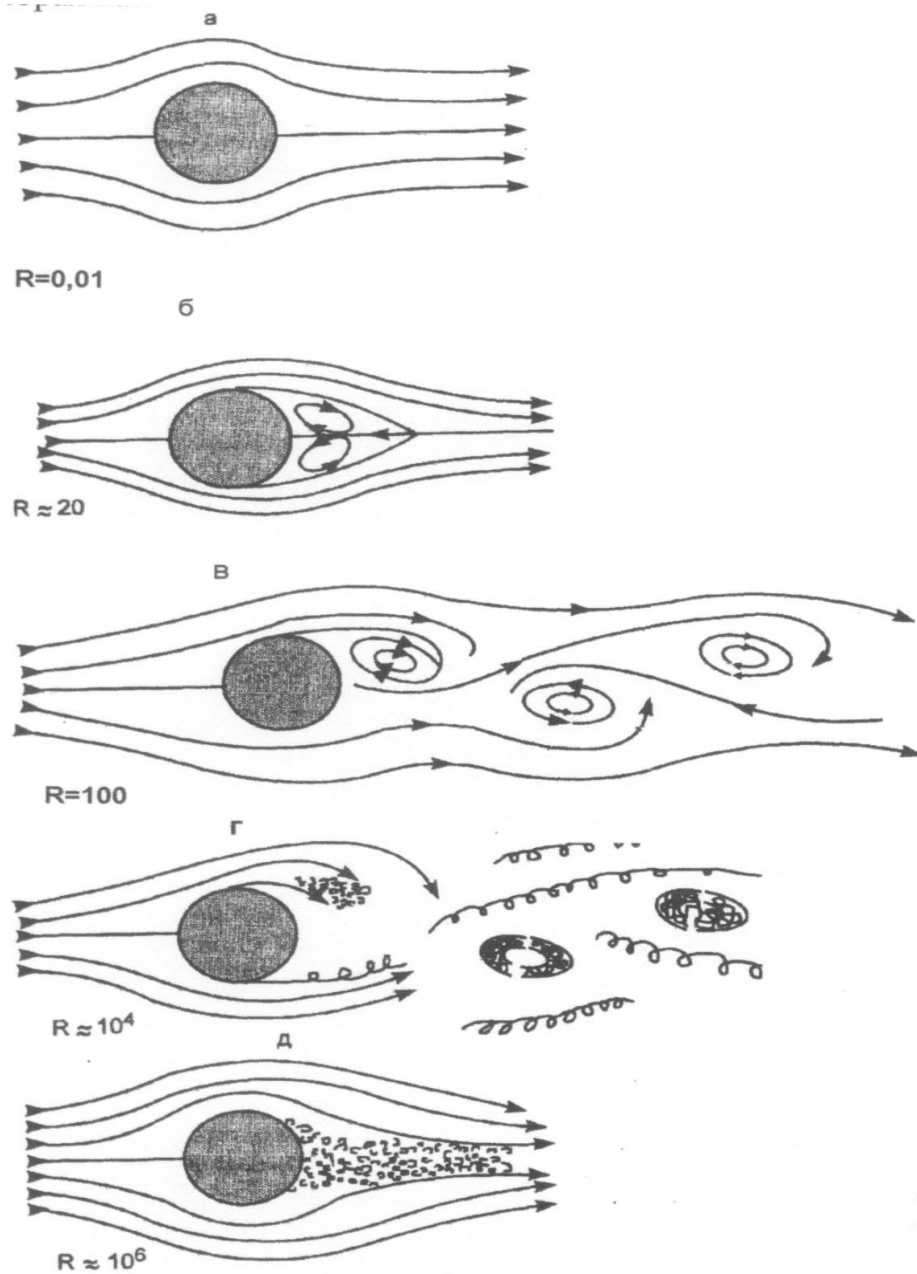
*б* – появление волн на вихрях Тейлора ( 2-е  $\omega_{кр}$ ),

*в* – более сложное волновое движение на вихрях ( 3-е  $\omega_{кр}$ );

*г* – хаотическое движение на вихрях Тейлора (4-е  $\omega_{кр}$ ).

- Еще один класс структур, имеющих важное практическое значение, возникает при обтекании жидкостью или газом движущихся объектов: автомашин, самолетов, космических кораблей и морских судов.
- Характер течения жидкости в гидродинамике описывают с помощью безразмерного параметра – **числа Рейнольдса** – характеризует соотношение между инерционными силами и силами вязкости.  $Re = \rho v l / \mu$ , где  $\rho$  – плотность,  $v$  – скорость потока,  $l$  – поперечный размер обтекаемого предмета,  $\mu$  – коэффициент динамической вязкости жидкости (или газа). Для каждой жидкости существует такое критическое значение числа Рейнольдса, при превышении которого течение жидкости из ламинарного превращается в турбулентное.





При малых значениях числа  $Re$  формируется стационарная картина движения жидкости, соответствующая ламинарному течению (а). При небольшом нарушении равновесия путем создания, например, градиента давления, жидкость начнет двигаться в сторону меньших давлений, при этом ее движение будет происходить как бы слоями, параллельными направлению течения (ламинарное течение). Когда скорость потока возрастает и  $Re$  достигает критического значения, линейная зависимость потоков и т/д сил нарушается – возникает **1-я бифуркация Хопфа** – после чего возникает структура (б). При дальнейшем увеличении скорости потока некоторые из малых возмущений перестают затухать, система теряет устойчивость и переходит в новый режим через **2-ю бифуркацию Хопфа**, а вихри начинают осциллировать (в) и т.д. Таким образом, турбулентное движение является результатом бесконечного каскада бифуркаций.