РІВНЯННЯ ВИНИКНЕННЯ ЕНТРОПІЇ

Ізольована система поблизу положення рівноваги

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{\partial \boldsymbol{S}}{\partial \boldsymbol{t}} = \sum_{i,k=1}^{n} L_{ik} X_i X_k > 0$$

Приклад (*n*=2):

$$\boldsymbol{\sigma} = L_{11} X_1^2 + L_{12} X_1 X_2 + L_{21} X_1 X_2 + L_{22} X_2^2$$

$$L_{11} = L_{12} = L_{21} = 1, \; L_{22} = 2$$

$$\boldsymbol{\sigma} = X_1^2 + 2 X_1 X_2 + 2 X_2^2 = \left(X_1 + X_2 \right)^2 + X_2^2 \geq 0$$

ІЗОЛЬОВАНА СИСТЕМА

$$\sigma = X_1^2 + 2X_1X_2 + 2X_2^2 = (X_1, X_2)\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} Y_1 = a_{1,1}X_1 + a_{1,2}X_2 \\ Y_2 = a_{2,1}X_1 + a_{2,2}X_2 \end{cases} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_{k,1} \\ a_{k,2} \end{pmatrix} = \lambda_1 \begin{pmatrix} a_{k,1} \\ a_{k,2} \end{pmatrix}, \quad k = 1, 2$$

$$\sigma = (X_1, X_2)\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \end{pmatrix} = (Y_1, Y_2)\begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \end{pmatrix}$$

$$\sigma = \lambda_1 Y_1^2 + \lambda_2 Y_2^2$$

ІЗОЛЬОВАНА СИСТЕМА ПОБЛИЗУ ПОЛОЖЕННЯ РІВНОВАГИ

$$\begin{vmatrix} 1-\lambda & 1 \\ 1 & 2-\lambda \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \lambda^2 - 3\lambda + 1 = 0 \rightarrow \lambda_{1,2} = \frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}$$

$$\boldsymbol{\sigma} = \left(\boldsymbol{Y}_1, \boldsymbol{Y}_2\right)\begin{pmatrix} \boldsymbol{\lambda}_1 & 0 \\ 0 & \boldsymbol{\lambda}_2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \boldsymbol{Y}_1 \\ \boldsymbol{Y}_2 \end{pmatrix} = \boldsymbol{\lambda}_1 \boldsymbol{Y}_1^2 + \boldsymbol{\lambda}_2 \boldsymbol{Y}_2^2 > 0$$

Якщо власні значення матриці кінетичних коефіцієнтів позитивні , система може бути поблизу положення рівноваги

ТИПОВА ЗАДАЧА

Визначте, чи може трьох-компонентна термодинамічна система описуватися поблизу рівноваги матрицею кінетичних коефіцієнтів

$$\mathbf{L_{11} = 3,\ L_{22} = L_{33} = 2,\ L_{12} = L_{13} = 1,\ L_{23} = 0}$$

Матриця кінетичних коефіцієнтів

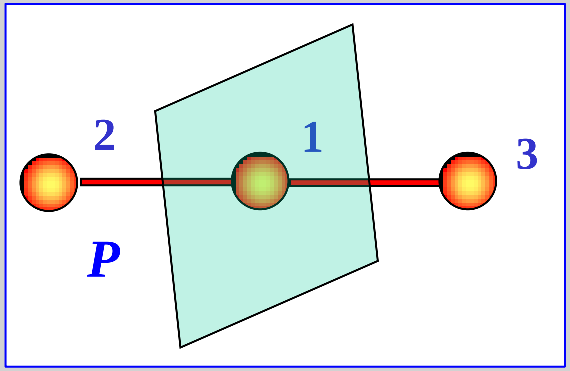
$$\begin{pmatrix} 3 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \end{pmatrix} \to \begin{vmatrix} 3-\lambda & 1 & 1 \\ 1 & 2-\lambda & 0 \\ 1 & 0 & 2-\lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$(2-\lambda)\left(\lambda^2 - 5\lambda + 4\right) \to \lambda_1 = 1,\ \lambda_2 = 2,\ \lambda_3 = 4$$

Система може бути поблизу положення рівноваги

АЛЬТЕРНАТИВНИЙ РОЗВ'ЯЗОК

$$\begin{pmatrix} 3 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$$



$$S: \begin{cases} 3a_1 + 2a_2 = \lambda a_1 \\ a_1 + 2a_2 = \lambda a_2 \end{cases} \Rightarrow \begin{vmatrix} 3-\lambda & 2 \\ 1 & 2-\lambda \end{vmatrix} = 0, \;\; \lambda_{1,2} = 1, 4$$

$$A: \;\; 2a_2 = \lambda a_2 \;\; \rightarrow \;\; \lambda_3 = 2$$

ЗАДАЧА №1

Визначте, чи може трьох-компонентна термодинамічна система описуватися поблизу рівноваги матрицею кінетичних коефіцієнтів

$$L_{11} = L_{22} = 2,\ \ L_{33} = 1,\ \ L_{12} = L_{13} = L_{23} = 1$$

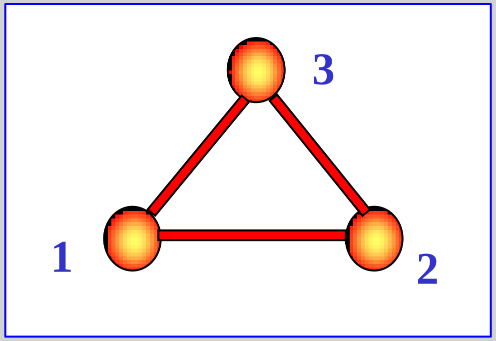
ЗАДАЧА №2

Визначте, чи може трьох-компонентна термодинамічна система описуватися поблизу рівноваги матрицею кінетичних коефіцієнтів

$$L_{11} = L_{22} = 1,\ \ L_{33} = 2,\ \ L_{13} = L_{23} = 1,\ \ L_{12} = 2$$

РІШЕННЯ №1

$$\begin{pmatrix} 2 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$$



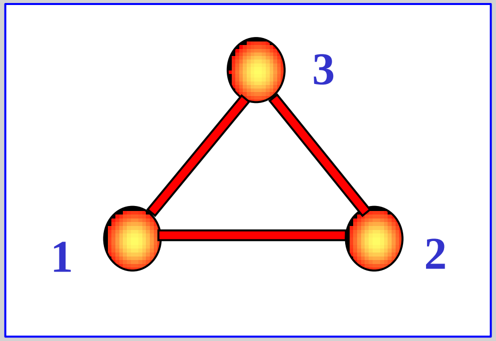
$$S: \begin{cases} 3a_1 + a_3 = \lambda a_1 \\ 2a_1 + a_3 = \lambda a_3 \end{cases} \quad \rightarrow \quad \begin{vmatrix} 3-\lambda & 1 \\ 2 & 1-\lambda \end{vmatrix} = 0, \; \lambda_{1,2} = 2 \pm \sqrt{3}$$

$$A: \quad a_2 = \lambda a_2 \; \rightarrow \; \lambda_3 = 1$$

Система може бути поблизу положення рівноваги

РОЗВ'ЯЗОК ЗАДАЧІ №2

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 2 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$$



$$S: \begin{cases} 3a_1 + a_3 = \lambda a_1 \\ 2a_1 + 2a_3 = \lambda a_3 \end{cases} \rightarrow \begin{vmatrix} 3-\lambda & 1 \\ 2 & 2-\lambda \end{vmatrix} = 0, \quad \lambda_{1,2} = 1, 4$$

$$A: \quad -a_1 = \lambda a_1 \rightarrow \lambda_3 = -1$$

Система не може бути поблизу положення рівноваги

ЗАДАЧА №3

Визначте, чи може трьох-компонентна термодинамічна система описуватися поблизу рівноваги матрицею кінетичних коефіцієнтів

$$L_{11} = L_{22} = L_{33} = 3,\ \ L_{12} = L_{13} = L_{23} = 2$$

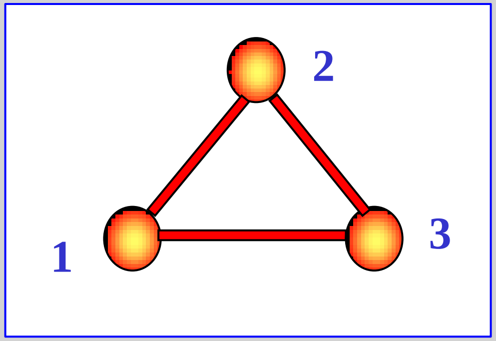
ЗАДАЧА №4

Визначте, чи може трьох-компонентна термодинамічна система описуватися поблизу рівноваги матрицею кінетичних коефіцієнтів

$$L_{11} = L_{33} = 1,\ \ L_{12} = L_{22} = L_{23} = 2,\ \ L_{13} = 0$$

РОЗВ'ЯЗОК ЗАДАЧІ №3

$$\begin{pmatrix} 3 & 2 & 2 \\ 2 & 3 & 2 \\ 2 & 2 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$$



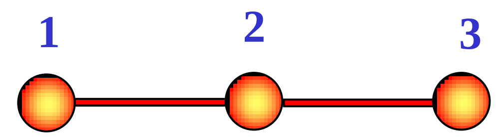
$$S: \begin{cases} 5a_1 + 2a_3 = \lambda a_1 \\ 4a_1 + 3a_3 = \lambda a_3 \end{cases} \rightarrow \begin{vmatrix} 5-\lambda & 2 \\ 4 & 1-\lambda \end{vmatrix} = 0, \ \lambda_{1,2} = 1, 7$$

$$A: \quad a_2 = \lambda a_2 \ \rightarrow \ \lambda_3 = 1$$

Система може бути поблизу положення рівноваги

РОЗВ'ЯЗОК ЗАДАЧІ №4

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 0 \\ 2 & 2 & 2 \\ 0 & 2 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \lambda \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix}$$



$$S: \begin{cases} a_1 + 2a_2 = \lambda a_1 \\ 4a_1 + 2a_2 = \lambda a_2 \end{cases} \rightarrow \begin{vmatrix} 1-\lambda & 2 \\ 4 & 2-\lambda \end{vmatrix} = 0, \quad \lambda_{1,2} = \frac{3 \pm \sqrt{33}}{2}$$

$$A: \quad a_1 = \lambda a_1 \rightarrow \lambda_3 = 1$$

Система не може бути поблизу положення рівноваги

ДИНАМІЧНІ СИСТЕМИ

Динамічна система - будь-який об'єкт або процес, для якого однозначно визначено поняття стану як сукупності деяких величин в даний момент часу і заданий закон, що описує зміну (еволюцію) початкового стану з плином часу.

Динамічні системи - це механічні, фізичні, хімічні та біологічні об'єкти, обчислювальні процеси, які протікають згідно певними алгоритмами.

Математична модель динамічної системи вважається заданою, якщо визначені параметри (координати), однозначно визначають її стан і заданий закон еволюції.

Лінійні динамічні системи - це динамічні системи, еволюція яких в часі описується лінійними диференціальними рівняннями

ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ:

ЗАДАЧА №1

Рівняння хімічної реакції має вигляд $\mathbf{A} + \mathbf{B} \to \mathbf{C}$.

Початкові концентрації компонентів A і B дорівнюють 1. Константа швидкості дорівнює 2. Знайдіть концентрацію A в момент часу t = 1.

$$\begin{array}{cccc} \mathbf{A} & +\mathbf{B} & \to & \mathbf{C} \\ 1-x & 1-x & & x \end{array}$$

$$-\frac{d\,\mathbf{A}}{d\,t} = k\,\mathbf{AB}; \quad \frac{d\,\mathbf{A}}{d\,t} = \frac{d\left(1-x\right)}{d\,t} = -\frac{d\,x}{d\,t}$$

$$-\frac{d\,\mathbf{A}}{d\,t} = k\,\mathbf{AB} \to \frac{d\,x}{d\,t} = 2\left(1-x\right)^2$$

РОЗВ'ЯЗОК ЗАДАЧІ №1

$$\begin{array}{lll} \mathbf{A} & +\mathbf{B} & \to \mathbf{C} \\ 1-x & 1-x & x \end{array}$$

$$\frac{dx}{dt} = 2(1-x)^2, x(t=0) = 0$$

$$\frac{dx}{dt} = 2(1-x)^2 \to \int \frac{dx}{(1-x)^2} = 2dt \to \frac{1}{(1-x)} = 2t + Const$$

$$x(t=0) = 1 \to Const = 1$$

$$\mathbf{A} = 1 - x \to \mathbf{A}(t=1) = 1/3$$

ЗАДАЧА №2

Рівняння хімічної реакції має вигляд $\mathbf{A} + 2\mathbf{B} \to \mathbf{C}$.

Початкові концентрації компонентів A і B дорівнюють 1 та 2, відповідно. Константа швидкості дорівнює 1. Знайдіть концентрацію A в момент часу $t = 1$.

$$\begin{array}{ccc} \mathbf{A} & +2\mathbf{B} & \to \mathbf{C} \\ 1-x & 2-2x & x \end{array}$$

$$-\frac{d\,\mathbf{A}}{d\,t} = k\,\mathbf{AB}^2 \to \frac{d\,x}{d\,t} = 4(1-x)^3$$

РОЗВ'ЯЗОК ЗАДАЧІ №2

$$\begin{array}{ccc} \mathbf{A} & +2\mathbf{B} & \rightarrow \mathbf{C} \\ 1-x & 2-2x & x \end{array}$$

$$\frac{dx}{dt} = 4(1-x)^2, \quad x(t=0) = 0$$

$$\int \frac{dx}{(1-x)^3} = 4dt \rightarrow \frac{1}{(1-x)^2} = 8t + R$$

$$x(t=0) = 0 \rightarrow R = 1$$

$$\mathbf{A} = 1 - x \rightarrow \mathbf{A}\,(t=1) = 1/3$$

ЗАДАЧА №3

Рівняння хімічної реакції має вигляд $\mathbf{A+B \to C}$.

Початкові концентрації компонентів A і B дорівнюють 1 та 2, відповідно. Константа швидкості дорівнює 1. Знайдіть концентрацію A в момент часу t = ln2.

$$\begin{array}{cccc} \mathbf{A} & +\mathbf{B} & \to & \mathbf{C} \\ 1-x & 2-x & & x \end{array}$$

$$-\frac{d\,\mathbf{A}}{d\,t} = k\,\mathbf{AB} \to \frac{d\,x}{d\,t} = (1-x)(2-x)$$

РОЗВ'ЯЗОК ЗАДАЧІ №3

$$\int \frac{dx}{(1-x)(2-x)} = \int \frac{dx}{(1-x)} - \int \frac{dx}{(2-x)} = \ln(2-x) - \ln(1-x)$$

$$\int \frac{dx}{(1-x)(2-x)} = dt \rightarrow \ln\left(\frac{2-x}{1-x}\right) = t + R$$

$$x(t=0)=0 \rightarrow R = \ln 2$$

$$\mathbf{A} = 1 - x \rightarrow \mathbf{A}(1) = \frac{1}{2e-1} = 0.225$$