

Opis wybranych układów fizykochemicznych w stanie nierównowagi termodynamicznej

Rafał Staroszczyk
promotor: dr Piotr Weber

Politechnika Gdańska

11 czerwca 2023

1 Teoria

- Produkcja entropii
- Mechanizm i szybkość reakcji chemicznej

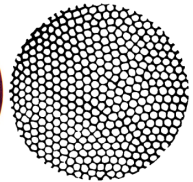
2 Modele reakcji chemicznych oscylacyjnych

- Model Lotki
- Model Lotki-Volterra
- Model bruskelator
- Model bruskelator ogólny

- Przedstawienie teorii termodynamiki nierównowagowej, kinetyki reakcji chemicznych oraz modeli reakcji oscylacyjnych
- Analiza teoretyczna modeli reakcji chemicznych oscylacyjnych
- Symulacja numeryczna tych modeli



(a) Reakcja
Biełousowa-
Żabotyńskiego



(b) Komórki
Bénarda

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dt} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \frac{dn_i}{dt}$$

$$J_S = \frac{1}{T} J_U - \sum_i \frac{\mu_i}{T} J_i$$

$$A_r = - \sum_i \nu_{ir} \mu_i$$

Równania ciągłości

$$\frac{dU}{dt} = -\nabla \cdot J_U$$

$$\frac{dS}{dt} = -\nabla \cdot J_S + \sigma$$

$$\frac{dn_i}{dt} = -\nabla \cdot J_i + \frac{dn_{i;reak}}{dt}$$

Źródło produkcji entropii

$$\sigma = J_U \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_i J_i \cdot \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) + \sum_r \frac{A_r}{T} \frac{d\xi_r}{dt} \geq 0$$

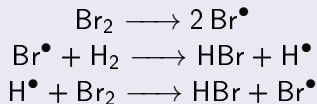
Mechanizm reakcji chemicznej

Szybkość reakcji chemicznej jest w ogólności dowolną funkcją wszystkich stężeń. Mechanizm reakcji opisuje poszczególne reakcje elementarne.

Równania różniczkowe

$$\frac{dc}{dt} = \nu \nu$$

Mechanizm reakcji

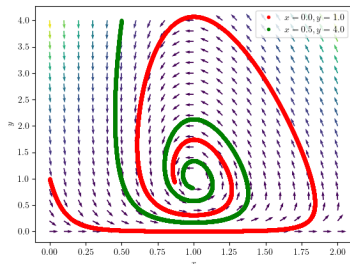


Szybkość reakcji

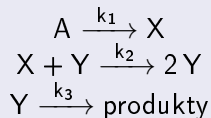
$$\begin{aligned}v_1 &= k_1 [\text{Br}_2] \\ v_2 &= k_2 [\text{Br}^\bullet] [\text{H}_2] \\ v_3 &= k_3 [\text{H}^\bullet] [\text{Br}_2]\end{aligned}$$

Model Lotki

Historycznie pierwszy model, który można zastosować do reakcji chemicznych oscylacyjnych. Oryginalnie użyty do modelowania populacji.



Równania reakcji

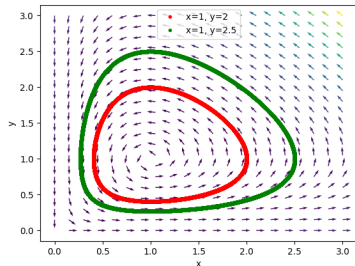


Równania różniczkowe

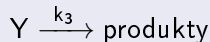
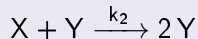
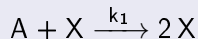
$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= a - axy \\ \frac{dy}{d\tau} &= xy - y \end{aligned}$$

Model Lotki-Volterra

Modyfikacja modelu Lotki z autokatalizą. Wykres fazowy jest zawsze torem zamkniętym.



Równania reakcji



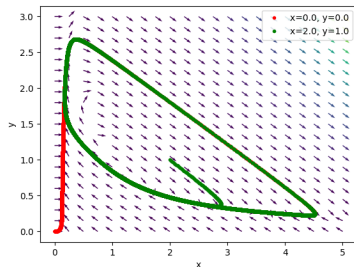
Równania różniczkowe

$$\frac{dx}{d\tau} = ax - axy$$

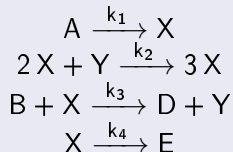
$$\frac{dy}{d\tau} = xy - y$$

Model bruskelator

Model ten osiąga taki sam cykl graniczny niezależnie od stężeń początkowych.



Równania reakcji

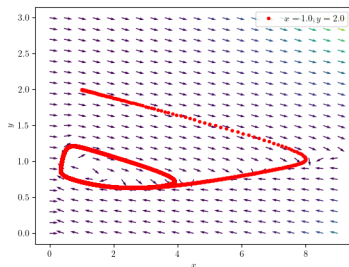


Równania różniczkowe

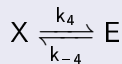
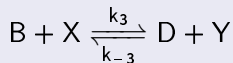
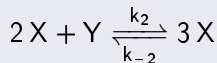
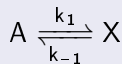
$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= 1 + ax^2y - ax - x \\ \frac{dy}{d\tau} &= -bx^2y + bx \end{aligned}$$

Model bruskelator ogólny

Uogólniona wersja modelu bruskelator, w których każda z reakcji jest odwracalna.



Równania reakcji



Równania różniczkowe

$$\frac{dx}{d\tau} = 1 + ax^2y - ax - x - cx - bc^3 + by + c$$

$$\frac{dy}{d\tau} = -bx^2y + bx + dx^3 - dy$$

Dziękuję za uwagę

- [1] A. L. Kawczyński. *Reakcje Chemiczne od równowagi przez struktury dyssypatywne do chaosu*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1990.
- [2] M. Orlik. *Reakcje oscylacyjne. porządek i chaos*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1996.
- [3] J. Ceynowa. *Zarys Liniowej Termodynamiki Nierównowagowej Układów Ciągłych i Membranowych*. Toruń: Wydawnictwo Naukowe UMK, 2008.
- [4] A. J. Lotka. "Contribution to the Theory of Periodic Reactions". W: *The Journal of Physical Chemistry* 14.3 (1910), s. 271–274. DOI: [10.1021/j150111a004](https://doi.org/10.1021/j150111a004). eprint: <https://doi.org/10.1021/j150111a004>. URL: <https://doi.org/10.1021/j150111a004>.
- [5] A. Pechenkin. "B P Belousov and his reaction". W: *Journal of Bioscience* (2009).

- [6] Alexander Pechenkin. "B P Belousov and his reaction". W: *Journal of biosciences* 34 (wrz. 2009), s. 365–71. DOI: 10.1007/s12038-009-0042-2.
- [7] L. D. Landau i J. M. Lifszyc. *Fizyka Statystyczna. część 1*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2011.
- [8] K. Pigoń i Z. Ruzewicz. *Chemia Fizyczna. Podstawy fenomenologiczne*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013.
- [9] Z. Fortuna, B. Macukow i J. Wąsowski. *Metody Numeryczne*. Warszawa: WNT, 2017.
- [10] A. Palczewski. *Równania Różniczkowe Zwyczajne. Teoria i metody numeryczne z wykorzystaniem programu rachunków symbolicznych*. Warszawa: WNT, 2017.
- [11] W. Pudlik. *Termodynamika*. Gdańsk: Wydawnictwo Politechniki Gdańskiej, 2020.

- [12] J. L. Tymoczko, J. M. Berg i L. Stryer. *Biochemia. Krótki Kurs*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013.
- [13] H. Buchowski i W. Ufnalski. *Podstawy Termodynamiki*. Warszawa: WNT, 1998.
- [14] B. M. Jaworski i A. A. Dietław. *Fizyka. Poradnik encyklopedyczny*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2000.
- [15] K. Gumiński. *Termodynamika procesów nieodwracalnych*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1962.
- [16] P. W. Atkins. *Chemia. Przewodnik po chemii fizycznej*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 1997.
- [17] S. R. de Groot i P. Mazur. *Non-equilibrium thermodynamics*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1962.
- [18] K. Gumiński i P. Petelenz. *Elementy chemii teoretycznej*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1989.

- [19] M. Kurzynski. *The thermodynamic machinery of life*. Springer, 2006.
- [20] A. Osyova, M. Dübner i G. Panzarasa. "Oscillating Reactions Meet Polymers at Interfaces". W: *materials* (2020).
- [21] A. Osyova, M. Dübner i G. Panzarasa. "Oscillating Reactions Meet Polymers at Interfaces". W: *Materials* 13.13 (2020). ISSN: 1996-1944. DOI: 10.3390/ma13132957. URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/13/2957>.
- [22] M. Orlik. "O siłach napędowych w przyrodzie - koncepcje, interpretacje i nieporozumienia". W: *Wiadomości chemiczne [Z]* 77, 1-2 (2023), s. 1–34. DOI: 10.53584/wiadchem.2023.1.1.
- [23] I. R. Epstein. "Predicting complex biology with simple chemistry". W: *PNAS* (2006).

- [24] I. R. Epstein. “Predicting complex biology with simple chemistry”. W: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103.43 (2006), s. 15727–15728. DOI: 10.1073/pnas.0608026103. eprint: <https://www.pnas.org/doi/pdf/10.1073/pnas.0608026103>. URL: <https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.0608026103>.
- [25] I. Prigogine. *From being to becoming*. New York: W. H. Freeman i Company, 1980.
- [26] E. Ahn, P. Kumar, D. Mukha, A. Tzur i T. Shlomi. “Temporal fluxomics reveals oscillations in TCA cycle flux throughout the mammalian cell cycle”. W: *Molecular Systems Biology* (2017).

- [27] E. Ahn, P. Kumar, D. Mukha, A. Tzur i T. Shlomi.
“Temporal fluxomics reveals oscillations in TCA cycle flux throughout the mammalian cell cycle”. W: *Molecular Systems Biology* 13.11 (2017), s. 953. DOI: <https://doi.org/10.15252/msb.20177763>. eprint: <https://www.embopress.org/doi/pdf/10.15252/msb.20177763>. URL: <https://www.embopress.org/doi/abs/10.15252/msb.20177763>.
- [28] D. Kondepudi i I. Prigogine. *Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures*. Chichester: John Wiley & Sons, 1998.
- [29] *Sigma-Aldrich*. 2023. URL: www.sigmaaldrich.com.