

Streszczenie

Strona 3

Termodynamika równowagowa opisuje procesy, którym podlega dany układ, tak, jakby zachodziły w sposób kwazistatyczny. To oznacza, że proces jest postrzegany jako ciąg stanów równowagi. W takim opisie nie sposób zdefiniować prędkości procesu, gdyż sam jego czas przebiegu zmierza do nieskończoności. Takie założenia nie zawsze są możliwe, przykładowo dla szybko zachodzących zmian jak w przypadku eksplozji, albo dla układów, w których interesuje nas nie tylko stan układu po osiągnięciu przez niego stanu równowagi, ale też jego zachowania podczas tej przemiany. W pracy zająłem się głównie reakcjami chemicznymi oscylacyjnymi, które są przykładem czasowej struktury dyssypatywnej. Struktur takich nie można rozpatrywać w ramach termodynamiki równowagowej, ponieważ są one typowe jedynie dla stanów nierównowagowych.

Celem pracy jest teoretyczna oraz numeryczna analiza oscylacyjnych reakcji chemicznych. W pracy zasymulowałem reakcje oscylacyjne, których mechanizmy opisane są odpowiednio modelami Lotki, Lotki-Volterry oraz bruskelatora. Przeprowadziłem teoretyczną analizę stabilności tych modeli w stanach stacjonarnych oraz zastosowałem różne metody numeryczne, które pozwoliły mi zilustrować trajektorie generowane tymi modelami. Również numerycznie oszacowano produkcję entropii.

Abstract

Strona 4

Equilibrium thermodynamics describes the processes in a system as if they were quasistatic. It means that at every point of the process, the system is in equilibrium. Rate of change of any value is impossible to define because time of equilibrium process approaches infinity. Such assumptions cannot always be met in real cases. For example rapidly changing systems like explosions or for cases in which we do not care only about the state of the system in equilibrium after some process, but also its state during said process. In this thesis I mainly focused on oscillating chemical reactions, which are an example of temporal dissipative structures. Those structures cannot be described using equilibrium thermodynamics because they are typical for non-equilibrium systems.

The objective of my thesis is theoretical and numerical analysis of oscillating chemical reactions. In this thesis I simulated chemical reactions using Lotka, Lotka-Volterra and brusselator models. I theoretically analysed those systems near their equilibrium states and confirmed those results using simulation. I numerically estimated entropy production.

Spis treści

Strona 5

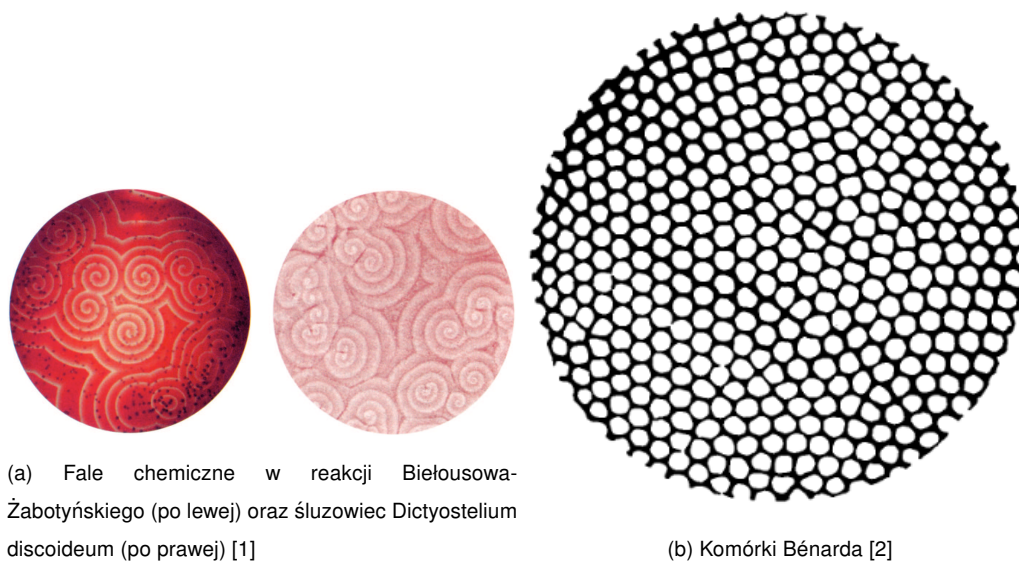
Spis treści

| | |
|--|-----------|
| 1 Wstęp | 6 |
| 1.1 Produkcja entropii w układach nierównowagowych | 9 |
| 1.2 Szybkość reakcji chemicznej | 11 |
| 1.3 Termodynamika nierównowagowa liniowa i nieliniowa | 12 |
| 2 Numeryczna i teoretyczna analiza modeli reakcji chemicznych | 16 |
| 2.1 Metody rozwiązywania układów nieliniowych równań różniczkowych | 18 |
| 2.2 Stabilność rozwiązań układów równań różniczkowych | 19 |
| 2.3 Ogólny model bruskelator | 28 |
| 2.4 Porównanie metod numerycznych | 33 |
| 3 Podsumowanie | 34 |
| Wykaz literatury | 35 |
| Wykaz rysunków | 37 |
| Wykaz tabel | 38 |
| Dodatek A | 39 |
| Dodatek B | 39 |

1 Wstęp

Oscylacyjne reakcje chemiczne są przykładem procesu samoorganizacji w układach z reakcją chemiczną. W trakcie przebiegu takiej reakcji możemy zaobserwować oscylacyjne zmiany stężenia niektórych reagentów pojawiających się w czasie jej przebiegu. Zwykle są to przejściowe związki chemiczne, które pojawiają się w mechanizmie reakcji pomiędzy substratami a produktami. Zjawisko takiej samoorganizacji obserwujemy tylko wówczas, gdy układ z reakcją chemiczną jest w stanie dalekim od stanu równowagi termodynamicznej.

Te oscylacyjne zmiany stężenia niektórych reagentów w oscylacyjnej reakcji chemicznej mogą odbywać się jednocześnie i tak samo w całej objętości układu, wówczas mówimy o powstaniu czasowej struktury dyssypatywnej. Jeśli stężenia tych reagentów zmieniają się zarówno w czasie jak i przestrzeni, wówczas mówimy o czasowo-przestrzennych strukturach dyssypatywnych. W tym drugim przypadku zaobserwujemy falę stężenia reagenta, która będzie przemieszczać się poprzez całą objętość układu. W trzecim przypadku zmiany stężeń dotyczą tylko objętości układu, są niezależne od czasu, wówczas mówimy o pojawieniu się przestrzennej struktury dyssypatywnej. Wraz z osiągnięciem równowagi termodynamicznej w układzie opisane struktury zanikają.



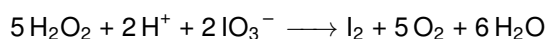
Rysunek 1: Przykładowe struktury dyssypatywne

Na rysunkach 1a oraz 1b przedstawiono przykładowe struktury dyssypatywne. Na rysunku 1a po lewej stronie możemy zobaczyć typowe fale chemiczne powstałe w trakcie przebiegu reakcji Bielousowa-Żabotyńskiego. Natomiast po prawej stronie rysunku 1a mamy analogiczną strukturę, lecz stworzoną przez jednokomórkowe śluzowce Dictyostelium discoideum, które są w trakcie formowania swojej wielokomórkowej postaci - superorganizmu. Pokazuje to, że podobne wizualnie struktury występują zarówno w chemii jak i biologii. Na rysunku 1b przedstawiono komórki Bénarda, które występują w zjawisku konwekcji cieczy lepkiej po osiągnięciu różnicy tem-

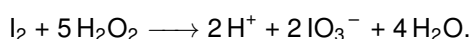
peratur między dwoma płytkami większej od pewnej temperatury krytycznej. Płytki są prostopadłe do siły ciężenia, a cieplejsza z nich jest pod tą zimniejszą.

Wyjaśnienie pojawienia się struktur dyssypatywnych z punktu widzenia termodynamiki wymaga wyjścia poza termodynamikę równowagową. Termodynamika równowagowa zajmuje się procesami, w których ignoruje się upływ czasu, a przemiana jest kwazistatyczna. Oznacza to, że każdy stan pośredni można traktować jako stan równowagi termodynamicznej. Model taki jest wystarczający do opisu większości procesów, w których interesuje nas stan początkowy oraz końcowy. Jest jednak niewystarczający, jeżeli interesuje nas szybkość zachodzenia procesu. Dopiero termodynamika nierównowagowa jest teorią, która obejmuje to, co dzieje się w trakcie rzeczywistych przemian i jest ona konieczna do opisu reakcji oscylacyjnych. Pierwsze odkrycia tego typu przemian sięgają końca XIX wieku. Były to reakcje w układach heterogenicznych, jak na przykład pierścienie Lieseganga lub oscylacje prądu płynącego przez ogniwo galwaniczne [3].

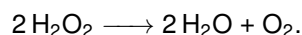
Pierwszy model teoretyczny reakcji oscylacyjnej został przedstawiony przez Alfreda Lotkę [4]. W modelu tym zakłada się, że reakcje przebiegają w układzie homogenicznym. Przez długi czas uważano, że nie może on przedstawiać rzeczywistych reakcji, ponieważ ówczesnie interpretowano, że łamie II Zasadę Termodynamiki [5]. Jednak w 1921r. na przykładzie reakcji Bray’a-Liebhafty’ego pokazano, że reakcje oscylacyjne w układach homogenicznych są możliwe. Jest to reakcja rozkładu nadtlenu wodoru katalizowana jodanem (V). W trakcie jej przebiegu obserwujemy naprzemienną dominację dwóch reakcji [3]:



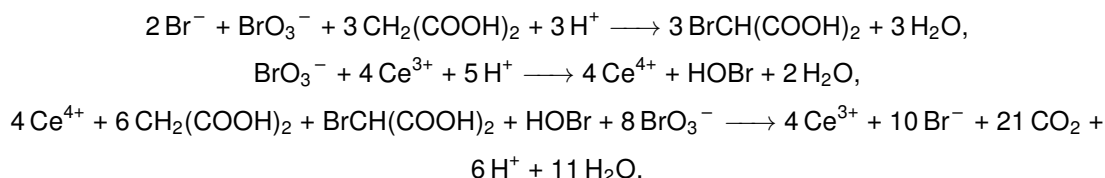
oraz



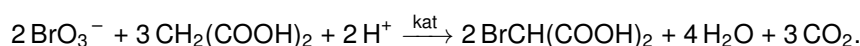
Oznacza to między innymi, że będziemy obserwować oscylacyjne zmiany stężenia I_2 oraz szybkości wydzielania O_2 , gdyż w pierwszej reakcji następuje produkcja I_2 , a w drugiej następuje jego zużycie. Reakcja sumaryczna w tej przemianie ma postać:



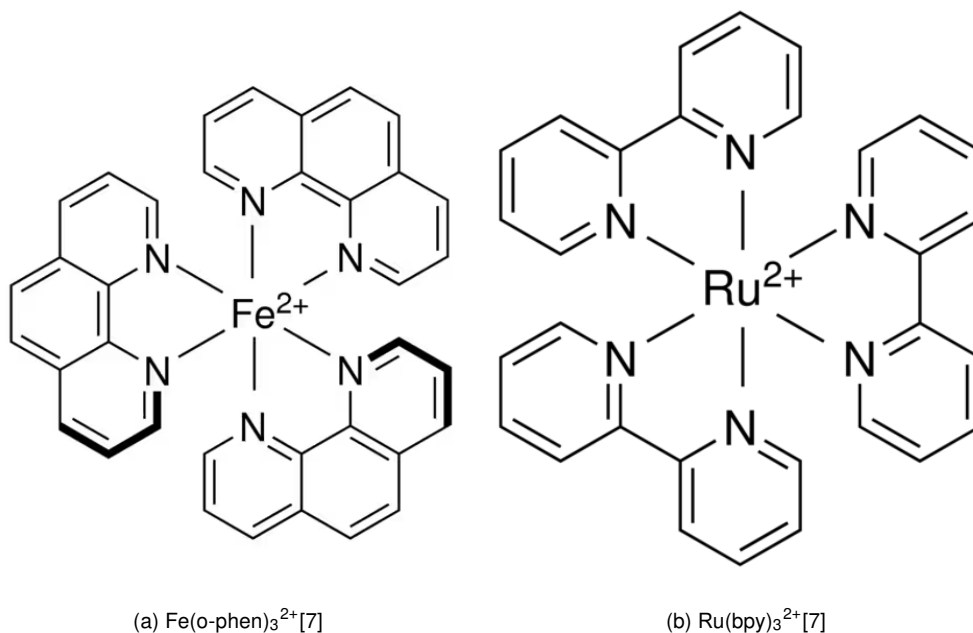
Jeszcze większy wpływ na rozwój termodynamiki nierównowagowej w opisie przemian chemicznych miało odkrycie reakcji Bielousowa-Żabotyńskiego. Pierwszą reakcją z tej grupy została zaobserwowana w 1959 w wodnym roztworze bromianu (V) potasu, siarczanu (VI) ceru (IV), kwasu malonowego lub kwasu cytrynowego z dodatkiem rozcieńczonego kwasu siarkowego (VI). Reakcje te przebiegają według dość skomplikowanego mechanizmu, wciąż badanego, ale można podać uproszczone równania tej przemiany [3]:



W reakcji tej obserwujemy, że stężenia Br^- oraz HBrO_2 , który nie jest obecny w przedstawionych wyżej sumarycznych równaniach, zmieniają się oscylacyjnie. Równocześnie stężenia Ce^{3+} oraz Ce^{4+} też podlegają oscylacjom. Oscylacje stężenia tego reagenta powoduje widoczne zmiany koloru roztworu w trakcie reakcji z bezbarwnego na żółty, a później ponownie na bezbarwny. Całkowita reakcja sumaryczna ma postać:



W późniejszym okresie znaleziono również inne reagenty, dla których zachodzi reakcja analogiczna. Jedną z możliwych modyfikacji tej reakcji jest zamiana jonów Ce^{3+} na $\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{2+}$, zwanych ferroiną, której wzór strukturalny jest umieszczony na rysunku 2a. Jej utleniona forma ma wzór $\text{Fe}(\text{o-phen})_3^{3+}$. Podmiana ta zmienia efekty wizualne w czasie przebiegu reakcji oscylacyjnej. Zamiast oscylacji między bezbarwnym i żółtym roztworem występuje oscylacja między pomarańczowym oraz niebieskim [3]. Zamiast ferroiny można użyć również związku rutenu $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$, którego formę utlenioną zapiszemy wzorem $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$. Wzór strukturalny $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ przedstawiono na rysunku 2b. Oscylacje stosunku stężeń tych katalizatorów mogą się też objawiać w inny sposób niż zmiana koloru. [6]



Rysunek 2: Przykładowe katalizatory w reakcji Bielousowa-Żabotyńskiego

Odkrycie reakcji oscylacyjnych przyczyniło się do rozwoju termodynamiki nierównowago-

wej, a w konsekwencji do użycia jej aparatu teoretycznego do opisu procesów życiowych. Reakcja Bielousowa-Żabotyńskiego traktowana jest czasem jako analog cyklu Krebsa, będącego głównym źródłem energii organizmów tlenowych. Analogia ta dotyczy mechanizmu reakcji, w których występuje pętla sprzężenia zwrotnego, to oznacza, że produkt pierwszej reakcji jest substratem kolejnej, aż do osiągnięcia produktu, który jest substratem tej pierwszej [8, 9]. W cyklu Krebsa mogą również wystąpić oscylacje tak jak w reakcji Bielousowa-Żabotyńskiego [10].

Opisane wyżej struktury dyssypatywne są przykładem samoorganizacji materii, która może się pojawić w warunkach dalekich od stanu równowagi termodynamicznej. Niepoprawna interpretacja II Zasady Termodynamiki może doprowadzić do wniosku, że powstanie opisanych wyżej złożonych struktur z molekularnego chaosu powinno być niemożliwe. Tak rzeczywiście się dzieje, ale tylko dla układów izolowanych. Natomiast w przypadku innych układów, które oddziałują z otoczeniem samoorganizacja materii jest możliwa. Przykładem są procesy zachodzące w układach biologicznych, w których interakcja z otoczeniem jest kluczowa. Wspomniana wyżej błędna interpretacja drugiej zasady termodynamiki polega na ekstrapolowaniu wyników z układów izolowanych i przemian równowagowych do wszystkich innych przemian.

1.1 Produkcja entropii w układach nierównowagowych

Wszystkie procesy rzeczywiste podlegają drugiej zasadzie termodynamiki, która określa różniczkową zmianę entropii dS , w danych procesie samorzutnym nierównością [11]:

$$dS > 0. \quad (1.1)$$

W powyższym zapisie pod symbolem dS kryje się suma różniczkowych zmian entropii otoczenia dS_{ot} i układu dS_{uk}

$$dS = dS_{uk} + dS_{ot}. \quad (1.2)$$

W przypadku układów izolowanych $dS = dS_{uk}$, więc w układach izolowanych entropia zawsze rośnie, a zatem spontaniczne uporządkowanie stabilnych struktur nie jest możliwe.

Aby nadać tej zasadzie ilościowy charakter, w której zastąpimy nierówność równością, wprowadza się pojęcie produkcji entropii, które przeanalizujemy najpierw z punktu widzenia układu. W przypadku układu zamkniętego, w którym przebiega proces samorzutny drugą zasadę termodynamiki zapiszemy następującą nierównością [3, 12, 13]:

$$dS_{uk} > \frac{\delta Q}{T_{ot}}, \quad (1.3)$$

gdzie dS_{uk} to różniczkowa zmiana entropii układu, δQ to elementarne ciepło dostarczone do układu ze źródła o temperaturze T_{ot} . Jeśli wymiana δQ odbywa się w temperaturze T to

$$dS_{uk} > \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.4)$$

Nierówność (1.3) jest konsekwencją podstawienia $dS_{ot} = -\frac{\delta Q}{T_{ot}}$ oraz (1.2) do (1.1), natomiast (1.4) otrzymujemy podstawiając $dS_{ot} = -\frac{\delta Q}{T}$ do tych samych równań.

Z nierówności (1.3) lub (1.4) wynika, że różniczkową zmianę entropii układu dS_{uk} możemy przedstawić jako sumę dwóch wkładów:

$$dS_{uk} = d_e S + d_i S, \quad (1.5)$$

gdzie $d_e S = \frac{\delta Q}{T}$, stanowi wkład do dS_{uk} wynikający tylko z wymiany ciepła δQ , $d_i S$ jest równy:

$$d_i S = dS_{uk} - \frac{\delta Q}{T}. \quad (1.6)$$

Składnik $d_i S$ nazywany jest produkcją entropii. Na podstawie nierówności (1.1) lub (1.3) wynika, że $d_i S > 0$ w przemianach samorzutnych.

Rozpatrzmy teraz drugą zasadę termodynamiki z punktu widzenia układu i otoczenia, która przyjmuje postać:

$$dS_{uk} + dS_{ot} > 0, \quad (1.7)$$

gdzie symbolem dS_{ot} oznaczono różniczkową zmianę entropii otoczenia. Zmiany entropii dS_{ot} i dS_{uk} mogą wynikać z wymiany ciepła δQ jak i produkcji entropii. Dlatego możemy zapisać:

$$d_e S_{uk} + d_i S_{uk} + d_e S_{ot} + d_i S_{ot} > 0. \quad (1.8)$$

Jeśli wymiana ciepła zachodzi w temperaturze T to wówczas: $d_e S_{uk} = -d_e S_{ot}$, otrzymujemy z równania (1.8)

$$d_i S_{uk} + d_i S_{ot} > 0. \quad (1.9)$$

Warunek (1.9) obejmuje również przypadek, w którym produkcja entropii $d_i S_{uk}$ zmaleje na tyle, że $d_i S_{ot}$ skompensuje ten niedostatek. W innym przypadku $d_i S_{ot}$ może na tyle zmaleć, że $d_i S_{uk}$ będzie kompensować ten niedostatek. W termodynamice nierównowagowej dokonujemy jednak dodatkowo założenia:

$$d_i S_{uk} > 0$$

oraz

$$d_i S_{ot} > 0.$$

Założenie to możemy przenieść na sytuację, gdy układ dzielimy na mniejsze podukłady (komórki). Z punktu widzenia pojedynczej komórki, dla której pozostałe stanowią otoczenie, oznacza to, że produkcja entropii w jej wnętrzu ma być nieujemna i podobnie dla pozostałych. To oznacza dalej, że w każdym dowolnie małym obszarze układu, w którym zachodzą procesy samorzutne następuje związane z nimi tworzenie entropii. To stwierdzenie stanowi treść hipotezy termodynamiki nierównowagowej, nazywaną lokalnym sformuowaniem drugiej zasady termodynamiki. Nie wyklucza ona jednak takiego przypadku, w którym w jednym i tym samym miejscu zachodzi kilka procesów, z których niektóre zmniejszają entropię ($d_i S < 0$), pod warunkiem, że

oprócz nich obecne są procesy produkujące entropię ($d_i S > 0$), które z naddatkiem zwiększa entropię w tym miejscu [3, 12, 14].

Tego typu sprzężenie procesów jest obserwowane w układach nierównowagowych. Przykładem jest tutaj termodyfuzja w gazie. W procesie tym pod wpływem gradientu temperatury dochodzi do przepływu ciepła, co jest procesem nieodwracalnym, wytwarzającym entropię w każdym miejscu. Jednak równocześnie w początkowo jednorodnym układzie zaobserwujemy transport masy, którego rezultatem będzie pojawienie się niejednorodności stężenia gazu w przestrzeni, którą zajmuje. Z tym drugim procesem związane jest zmniejszenie entropii. Wytwarzanie entropii związane z przepływem ciepła większe niż jej spadek związany z wytworzeniem niejednorodności.

1.2 Szybkość reakcji chemicznej

Reakcje chemiczne można podzielić na dwie kategorie. Pierwsza z nich to reakcje homogeniczne, czyli takie zachodzące w jednej fazie. Druga to reakcje heterogeniczne, czyli reakcje zachodzące między związkami chemicznymi w różnych fazach i na granicy między nimi. Szybkość reakcji heterogenicznych jest trudniejsza do opisanego, ponieważ zależy od szybkości dyfuzji, powierzchni rozdzielenia i innych czynników. Szybkość reakcji homogenicznej w stałej temperaturze jest funkcją stężeń reagentów. Można ją wyrazić poprzez szybkość zmiany stężenia molowego pojedynczego reagenta c_i dla stałej objętości jako:

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}. \quad (1.10)$$

Jest to wielkość niezależna od konkretnego reagenta. Różniczkową zmianę c_i opisuje wyrażenie

$$dc_i = \frac{dn_i}{V} \quad (1.11)$$

gdzie ν_i to współczynnik stechiometryczny (ujemny dla substratów, a dodatni dla produktów).

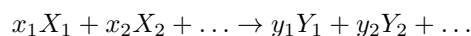
Można tak zdefiniowaną szybkość reakcji powiązać z różniczkową zmianą liczby postępu reakcji [15]:

$$d\xi_r = \frac{dn_{ir}}{\nu_i}, \quad (1.12)$$

gdzie ξ_r to liczba postępu reakcji i jest niezależna od wyboru składnika. Wstawiając tę zależność do (1.10) otrzymujemy:

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi_r}{dt}. \quad (1.13)$$

Szybkość reakcji chemicznej dla reakcji zapisanej wzorem:



jest w ogólności funkcją stężeń wszystkich reagentów biorących udział w reakcji chemicznej:

$$v = f(x_1, x_2, \dots, y_1, y_2, \dots).$$

Odpowiednie wzory są wyznaczane empirycznie i znacząca część z nich okazuje się mieć prostszą formę tej zależności:

$$v = kx_1^{\alpha_1}x_2^{\alpha_2}\dots y_1^{\beta_1}y_2^{\beta_2}\dots \quad (1.14)$$

Ustalono empirycznie zależności pomiędzy szybkością reakcji, a stężeniami reagentów są podstawą do tworzenia modeli zachodzenia reakcji chemicznych, ich kinetycznego opisu. Przykładowe reakcje i ich szybkości reakcji zostały przedstawione w Dodatku A na stronie 39. Według równania (1.14) szybkość reakcji można zmienić przez zmianę stężenia reagentów, które w niej uczestniczą lub zmianę stałej szybkości reakcji.

Reakcje chemiczne przebiegają według tak zwanego mechanizmu reakcji chemicznej. Opisuje on wszystkie jej etapy. Uwzględnia on procesy, które przebiegają w trakcie reakcji wraz z pojawieniem się i znikaniem reagenta pośredniego. Reakcja katalizowana przebiega innym mechanizmem niż niekatalizowana, choć substraty i produkty obu są identyczne. Katalizator, otwierając nową drogę przemiany, powoduje to, że szybciej i wydajniej otrzymujemy produkty. Katalizatory nie występują w reakcji sumarycznej, ale występują w reakcjach elementarnych. Podobnie jak reakcje możemy podzielić katalizę na homogeniczną (zachodzącą w jednej fazie) oraz heterogeniczną (zachodzącą na granicy faz). Szczególnym rodzajem reakcji katalitycznych jest autokataliza, w której produkt reakcji bierze w niej udział, przez co zwiększa jej szybkość [12, 15].

1.3 Termodynamika nierównowagowa liniowa i nieliniowa

We wcześniejszym podrozdziale opisaliśmy zmiany entropii układu, które dokonują się w trakcie procesu samorzutnego. Jeżeli zmiany te odniesiemy do bardzo krótkiego przedziału czasu dt , wówczas szybkość zmiany entropii dana będzie za pomocą równania [16, 2]:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_e S}{dt} + \frac{d_i S}{dt}, \quad (1.15)$$

gdzie pierwszy człon po prawej stronie równości opisuje szybkość wymiany entropii układu z otoczeniem, a drugi szybkość produkcji entropii w układzie. Produkcję tę możemy opisać za pomocą pojęcia źródła entropii σ . Jest to wielkość produkcji entropii w odniesieniu na jednostkę objętości. W ogólności to funkcja czasu i położenia. Relacja pomiędzy źródłem entropii, a szybkością produkcji entropii określa wzór:

$$\frac{d_i S}{dt} = \iiint_V \sigma dV, \quad (1.16)$$

w którym $\sigma > 0$.

Chcąc przenieść wprowadzone pojęcie na poziom opisu, który pojawia się w lokalnym sformułowaniu II Zasady Termodynamiki, rozważmy mały fragment układu. Dla tego fragmentu zmiany entropii również odbywają się poprzez wymianę jej przez ścianki ograniczające rozważany fragment oraz z tworzenia jej wewnątrz tego fragmentu. Tę wymianę entropii z otoczeniem opisuje

wektor przepływu entropii \mathbf{J}_S . Jest on zależny od położenia fragmentu i czasu. Biorąc pod uwagę pojęcie źródła entropii σ wzór opisujący zmianę w czasie entropii zapiszemy jako:

$$\frac{dS}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_S + \sigma. \quad (1.17)$$

Oprócz zmieniającej się entropii, w układzie, w ogólności, dochodzi do zmiany energii wewnętrznej. Różniczkową jej zmianę dU zapiszemy poprzez wyrażenie [17, 18]:

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.18)$$

gdzie symbolem μ_i oznaczono potencjał chemiczny i -tej substancji.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j; j \neq i} \quad (1.19)$$

Przekształcając równanie (1.18), zakładając że $dV = 0$, otrzymujemy [12]:

$$dS = \frac{1}{T} dU - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i. \quad (1.20)$$

Różniczkowa zmiana (1.20) na przyrost czasu dt ma postać:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dt} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \frac{dn_i}{dt}. \quad (1.21)$$

Jeżeli zmiany te odniesiemy do elementarnej ścianki da , wówczas otrzymujemy relację pomiędzy gęstością strumienia entropii \mathbf{J}_S , gęstością strumienia energii wewnętrznej \mathbf{J}_U oraz gęstością strumienia liczby moli \mathbf{J}_i , którą opiszemy równaniem:

$$\mathbf{J}_S = \frac{1}{T} \mathbf{J}_U - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \mathbf{J}_i. \quad (1.22)$$

Energia wewnętrzna U jest skalarem, który podlega równaniu ciągłości:

$$\frac{dU}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_U \quad (1.23)$$

natomiast szybkość zmiany n_i dana jest wzorem:

$$\frac{dn_i}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + \frac{dn_{i;reak}}{dt}. \quad (1.24)$$

Różniczkowa zmiana liczby moli i -tego składnika $dn_{i;reak}$ możemy zapisać poprzez liczbę postępu reakcji ξ_r oraz współczynnik stechiometryczny ν_i . Infinitesimalna zmiana liczby postępu reakcji jest zdefiniowana jako $d\xi_r = \frac{dn_{ir;reak}}{\nu_{ir}}$, a rozszerzając to do wielu równoległych reakcji przebiegających w roztworze otrzymujemy $dn_{i;reak} = \sum_r \nu_{ir} d\xi_r$. Zależności tą podstawiamy do równania (1.24) i otrzymujemy:

$$\frac{dn_i}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + \sum_r \nu_{ir} \frac{d\xi_r}{dt}. \quad (1.25)$$

Podstawiając (1.22), (1.23) oraz (1.25) do (1.17) otrzymujemy:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dt} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \frac{dn_i}{dt} - \left[\mathbf{J}_U \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \frac{\mu_i}{T} - \frac{1}{T} \sum_r \sum_i \nu_{ir} \mu_i \frac{d\xi_r}{dt} \right] + \sigma. \quad (1.26)$$

Wykorzystując pojęcie powinowactwa chemicznego:

$$A_r = - \sum_i \nu_{ir} \mu_i \quad (1.27)$$

równanie (1.26) przybiera postać:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dt} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \frac{dn_i}{dt} - \left[\mathbf{J}_U \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) + \sum_r \frac{A_r}{T} \frac{d\xi_r}{dt} \right] + \sigma. \quad (1.28)$$

Porównując otrzymane wyrażenie z równaniem (1.21) otrzymujemy:

$$\sigma = \mathbf{J}_U \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) + \sum_r \frac{A_r}{T} \frac{d\xi_r}{dt}. \quad (1.29)$$

Wyrażenie (1.29) przedstawia źródło produkcji entropii σ jako sumę iloczynu sił termodynamicznych oraz powodowanych przez nie przepływów. Pominęliśmy w nim jednak produkcję entropii wynikającą z lepkości płynu. Odpowiednie siły oraz związanie z nimi przepływy zestawiono w tabeli 1.

| Proces | Przepływ | Siła termodynamiczna |
|-------------------|---------------------------|--|
| Transport energii | \mathbf{J}_U | $\nabla \left(\frac{1}{T} \right)$ |
| Dyfuzja | \mathbf{J}_i | $-\nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right)$ |
| Reakcja chemiczna | $J_r = \frac{d\xi_r}{dt}$ | $\frac{A_r}{T}$ |

Tabela 1: Siły i przepływy termodynamiczne

Na podstawie wzoru (1.29) źródło produkcji entropii możemy zapisać ogólnym wzorem:

$$\sigma = \sum_i J_i X_i = \sum_i \sum_j^n L_{ij} X_i X_j, \quad (1.30)$$

gdzie X_k i J_k są skalarami, składowymi wektorów lub składowymi tensorów (dla przepływu lepkiego) [19].

W ogólności natężenie przepływów termodynamicznych jest dowolną funkcją sił termodynamicznych:

$$J = f(X)$$

Rozwinięcie w szereg Taylora tej funkcji wokół X^{eq} jest

$$J_i = J_i^{eq} + \sum_{j=1}^n \left[\frac{\partial J_i}{\partial X_j} (X_j - X_j^{eq}) \right] + \frac{1}{2!} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left[\frac{\partial^2 J_i}{\partial X_j \partial X_k} (X_j - X_j^{eq}) (X_k - X_k^{eq}) \right] + \dots, \quad (1.31)$$

gdzie symbolami J , J^{eq} oznaczono odpowiednio natężenie przepływów termodynamicznych oraz to natężenie w stanie równowagi, natomiast X , X^{eq} oznaczają odpowiednio bodziec termodynamiczny i bodziec w stanie równowagi.

W stanie równowagi $J_i^{eq} = 0$ oraz $X_j^{eq} = 0$. W stanach zbliżonych do tego stanu można ograniczyć równanie (1.31) do następującego wyrażenia:

$$J_i = \sum_{j=1}^n \left[\frac{\partial J_i}{\partial X_j} X_j \right], \quad (1.32)$$

które nazywane jest równaniem fenomenologicznym. W odniesieniu do równania (1.32) trzeba wspomnieć, że stosuje się tutaj zasadę symetrii Curie-Prigogine'a, która mówi, że przepływy i siły termodynamiczne muszą mieć taki sam charakter tensorowy [3]. Zapiszmy $\frac{\partial J_i}{\partial X_j}$ jako L_{ij}

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j. \quad (1.33)$$

Natężenie przepływu może zależeć tylko od bodźca skoniungowanego jak w prawie Fouriera ($\mathbf{J}_q = -k \nabla T$), są to wtedy procesy proste [3]. Mogą one też zależeć od innych bodźców, przykładowo efekt Seebecka oraz Peltiera: [20]

$$\begin{aligned} \mathbf{Q} &= L_{qq} \Delta T + L_{qI} \Delta \phi \\ \mathbf{I} &= L_{Iq} \Delta T + L_{II} \Delta \phi \end{aligned} \quad (1.34)$$

Występują w nich procesy krzyżowe; różnica temperatury wywołuje przepływ prądu oraz różnica potencjału elektrycznego wywołuje przepływ ciepła. Okazuje się, że współczynniki krzyżowe są sobie równe: $L_{qI} = L_{Iq}$. Jest to reguła przemienności Onsagera, która została udowodniona doświadczalnie oraz na podstawie fizyki statystycznej.

Istnieje kilka podejść w próbie wyjścia poza zakres liniowej termodynamiki nierównowagowej. Jedno z nich zakłada, że współczynniki L_{ij} zależą od bodźców i przepływów, a więc

$$\frac{\partial L_{ij}}{\partial X_k} \neq 0, \quad \frac{\partial L_{ij}}{\partial J_k} \neq 0. \quad (1.35)$$

Równanie fenomenologiczne (1.32) zostaje zachowane, ale ten zabieg powoduje, że teoria staje się nieliniowa.

Kolejne podejście zakłada, że w rozwinięciu (1.31) uwzględnia większą liczbę wyrazów, przy zachowaniu niezależności współczynników rozwinięcia. Postuluje się jednocześnie, aby spełnione były relacje przemienności:

$$\begin{aligned} L_{ij} &= L_{ji} \\ L_{ijk} &= L_{jki} = L_{kij}. \end{aligned} \quad (1.36)$$

Jednak próby nie były owocne, a przemienność współczynników L_{ij}, L_{ijk}, \dots trudna do uzależnienia.

Bardziej owocne podejście do problemu wyjścia poza liniową termodynamikę nierównowagową, głównie w kontekście oscylacyjnych reakcji chemicznych, polegało na wykorzystywaniu metod stosowanych z teorii układów dynamicznych. Autorzy tej koncepcji pozostawiają postulat o istnieniu równowagi lokalnej. Hipoteza ta zakłada, że cały układ możemy podzielić na mniejsze podukłady (zwane niekiedy komórkami), w których parametry termodynamiczne są ściśle zdefiniowane, tak jak to mamy w zagadnieniach równowagowych. Parametry te w innych komórkach, mogą mieć inne wartości.

Zakłada się tutaj, że te komórki są na tyle małe, iż możemy przyjąć, że parametry zmieniają się w sposób ciągły. Jednak z drugiej strony trzeba przyjąć, iż nie mogą one mieć bardzo

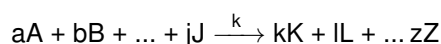
małych rozmiarów. Ich makroskopowy charakter musi być zachowany przy założeniu dodatkowym, iż w każdej z nich panuje stan wewnętrznej równowagi.

2 Numeryczna i teoretyczna analiza modeli reakcji chemicznych

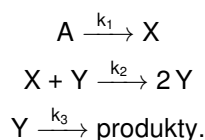
W tym rozdziale przeprowadzono analizę teoretyczną oraz numeryczną modeli stosowanych w opisie reakcji oscylacyjnych. Pierwszym modelem istotnym dla rozważanych zagadnień jest model Lotki podany przez niego w roku 1910. Mimo, że oryginalnie miał on zastosowanie w badaniu wielkości populacji zwierząt, a dokładnie zależności między drapieżnikami oraz ofiarami, ma on również pewne znaczenie dla reakcji chemicznych. W 1920 Lotka, a w 1931 niezależnie Volterra, zaproponowali zmodyfikowany model nazywany modelem Lotki-Volterry. Trzecim rozpatrywanym modelem jest bruskelator opracowany przez szkołę Prigogine'a w Brukseli [2]. Jest on analizowany w postaci uproszczonej, jak i ogólnej z reakcjami odwracalnymi. W opisie mechanizmów tych reakcji założono, że szybkości reakcji zależą jedynie od współczynników stechiometrycznych substratów, tj.:

$$v = k[A]^a[B]^b \dots [J]^j, \quad (2.1)$$

gdy rozpatrujemy reakcje typu:



Jako pierwszy przeanalizujemy model Lotki:



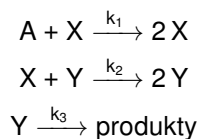
W modelu tym przyjmujemy, że A jest stałe. Może to być osiągnięte poprzez wykorzystanie reaktora przepływowego, w którym kontroluje się dopływ składnika A . W pierwszym kroku A zostaje przekształcone w X , które w drugim kroku w reakcji z Y tworzy więcej składnika Y . Jest to najprostszy model zawierający autokatalizę. Układ taki wymaga więc zapoczątkowania reakcji pewną ilością Y . W końcowym kroku Y zostaje przekształcone w produkty końcowe. Reakcja sumaryczna w modelu Lotki ma postać:



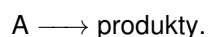
zaś szybkości zmiennych stężeń reagentów pośrednich X oraz Y opisują równania:

$$\begin{aligned} \frac{d[X]}{dt} &= k_1[A] - k_2[X][Y] \\ \frac{d[Y]}{dt} &= k_2[X][Y] - k_3[Y]. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Kolejnym modelem jest model Lotki-Volterry, który jest modyfikacją powyższego:



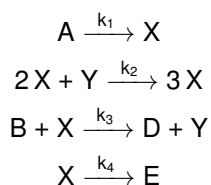
W modelu tym zmodyfikowano pierwszy krok poprzez wprowadzenie autokatalizy. Zmienia to zachowanie się układu co zostało przeanalizowane poniżej. Konsekwencją dodania autokatalizy jest dodatkowe wprowadzenie początkowego składnika X , a więc jednym z ze stanów stacjonarnych jest $X = Y = 0$. Jest to jednak rozwiązanie trywialne i układ taki jest martwy, więc nie będzie to rozpatrywane. Reakcja sumaryczna:



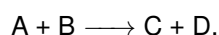
Odpowiednie szybkości zmian stężeń reagentów pośrednich mają postać:

$$\begin{aligned} \frac{d[X]}{dt} &= k_1[A][X] - k_2[X][Y] \\ \frac{d[Y]}{dt} &= k_2[X][Y] - k_3[Y] \end{aligned} \quad (2.3)$$

Model bruskelator ma postać:



Pierwszy krok modelu bruskelator jest taki sam jak modelu Lotki. W drugim występuje autokataliza Y do X . W trzecim tworzenie Y z X , natomiast w ostatnim przekształcenie X w produkty końcowe. Reakcja sumaryczna:



Szybkości zmian stężeń reagentów pośrednich:

$$\begin{aligned} \frac{d[X]}{dt} &= k_1[A] + k_2[X]^2[Y] - k_3[B][X] - k_4[X] \\ \frac{d[Y]}{dt} &= -k_2[X]^2[Y] + k_3[B][X]. \end{aligned} \quad (2.4)$$

W rozdziale 2.3 na stronie 28 będziemy analizować zmodyfikowany model bruskelatora, w którym reakcje zachodzą w obie strony.

2.1 Metody rozwiązywania układów nieliniowych równań różniczkowych

W każdym z powyższych modeli otrzymujemy układy nieliniowych równań różniczkowych, które chcemy rozwiązać. Układ równań liniowych pierwszego rzędu o stałych współczynnikach zawartych w macierzy R :

$$\frac{dX(t)}{dt} = RX(t)$$

ma w ogólności rozwiązanie analityczne [21]

$$X(t) = \exp(Rt)X(0)$$

Rozpatrywane układy jednak nie mają rozwiązania analitycznego i należy je rozwiązać metodami numerycznymi.

W pracy tej wykorzystałem algorytmy wielokrokowe, w których jeden krok schematu numerycznego, to znaczy przejścia z punktu y_n do punktu y_{n+1} , wykorzystuje wyniki z j kroków, gdzie $j \leq n$. Krok jest oznaczony $h = x_{n+1} - x_n$.

Ogólna forma metody różnicowej rozwiązującej równanie różniczkowe:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \quad (2.5)$$

ma postać [22]:

$$y_{n+1} = \sum_{i=1}^k a_i y_{n+1-i} + h \sum_{i=0}^k b_i f(x_{n+1-i}, y_{n+1-i}), \quad n \geq k-1. \quad (2.6)$$

Wprowadzamy wielkość Y , która jest dokładnym rozwiązaniem równania (2.5). Możemy wtedy zapisać:

$$Y_{n+1} = \sum_{i=1}^k a_i Y_{n+1-i} + h \sum_{i=0}^k b_i f(x_{n+1-i}, Y_{n+1-i}) + T_n, \quad (2.7)$$

gdzie T_n to błąd metody. Równanie (2.7) umożliwia napisanie T_n w postaci:

$$T_n = Y_{n+1} - \sum_{i=1}^k a_i Y_{n+1-i} - h \sum_{i=0}^k b_i f(x_{n+1-i}, Y_{n+1-i}). \quad (2.8)$$

Po rozpisaniu Y_{n+1-i} w postaci szeregu Taylora wokół x_{n+1-k} otrzymujemy:

$$T_n = \sum_{j=0}^{\infty} Y_{n+1-k}^{(j)} h^j \left[\frac{k^j}{j!} - \sum_{i=1}^k a_i \frac{(k-i)^j}{j!} - \sum_{i=0}^k b_i \frac{(k-i)^{j-1}}{(j-1)!} \right]. \quad (2.9)$$

Prawą stronę równania (2.9) możemy zapisać w nieco innej postaci. W tym celu zdefiniujemy wielkości A_j wzorami:

$$\begin{aligned} A_0 &= 1 - \sum_{i=1}^k a_i \\ A_j &= \frac{k^j}{j!} - \sum_{i=1}^k a_i \frac{(k-i)^j}{j!} - \sum_{i=0}^k b_i \frac{(k-i)^{j-1}}{(j-1)!}, \quad j \geq 1 \end{aligned} \quad (2.10)$$

to współczynniki przy h^j . Korzystając z tej notacji wzór określający T_n ma postać:

$$\mathbf{T}_n = \sum_{j=0}^{\infty} A_j \mathbf{Y}_{n+1-k}^{(j)} h^j \quad (2.11)$$

Jeżeli $A_i = 0$ dla $i = 0, 1, \dots, p$ oraz $A_{p+1} \neq 0$ to metoda ta jest rzędu p . W tabeli 2 podano wybrane wzory różnicowe wykorzystywane podczas symulacji. Wzory 1 - 4 są typu Adamsa-Bashfortha [22]. Wzory o wyższym rzędzie wymagają znajomości wartości większej ilości poprzednich kroków, więc nie mogą być one wykorzystane dla kroków początkowych. W symulacji wykorzystano progresywnie schemat 1 dla pierwszego kroku, następnie 2 dla drugiego, 3 dla trzeciego oraz 4 dla każdego kolejnego.

| Lp. | Wzór | p | A_{p+1} |
|-----|--|-----|-------------------|
| 1 | $y_{n+1} = y_n + h y'_n$ | 1 | $\frac{1}{2}$ |
| 2 | $y_{n+1} = y_n + \frac{h}{2}(3y'_n - y'_{n-1})$ | 2 | $\frac{5}{12}$ |
| 3 | $y_{n+1} = y_n + \frac{h}{12}(23y'_n - 16y'_{n-1} + 5y'_{n-2})$ | 3 | $\frac{3}{8}$ |
| 4 | $y_{n+1} = y_n + \frac{h}{24}(55y'_n - 59y'_{n-1} + 37y'_{n-2} - 9y'_{n-3})$ | 4 | $\frac{251}{720}$ |

Tabela 2: Schematy różnicowe stosowane do rozwiązywania układów równań różniczkowych zwyczajnych

2.2 Stabilność rozwiązań układów równań różniczkowych

Na potrzeby analizy można zredukować ilość parametrów danych równań różniczkowych stosując odpowiednie podstawienia. Najpierw należy wyznaczyć współrzędne punktu stacjonarnego, w którym obie pochodne stężeń reagentów są równe zero. Analiza zostanie przedstawiona na przykładzie modelu Lotki, ale analogiczne wyprowadzenie można przeprowadzić dla każdego z tych modeli. W stanie stacjonarnym stężenia reagentów są stałe, więc $\frac{d[X]}{dt} = \frac{d[Y]}{dt} = 0$

$$\begin{aligned} k_1[A] - k_2[X]_{st}[Y]_{st} &= 0 \\ k_2[X]_{st}[Y]_{st} - k_3[Y]_{st} &= 0 \end{aligned} \quad (2.12)$$

Rozwiązując ten układ równań otrzymujemy

$$\begin{aligned} [X]_{st} &= \frac{k_3}{k_2} \\ [Y]_{st} &= \frac{k_1[A]}{k_3} \end{aligned} \quad (2.13)$$

Wprowadzamy podstawienie

$$x = \frac{[X]}{[X]_{st}} \quad y = \frac{[Y]}{[Y]_{st}} \quad \tau = k_3 t \quad a = \frac{k_1 k_2 [A]}{k_3^2}$$

i otrzymujemy po przekształceniach dla modelu Lotki:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= a - axy \\ \frac{dy}{d\tau} &= xy - y \end{aligned} \quad (2.14)$$

Analogiczne wyprowadzenie można przeprowadzić dla modelu Lotki-Volterry:

$$x = \frac{[X]}{[X]_{st}} \quad [X]_{st} = \frac{k_3}{k_2} \quad y = \frac{[Y]}{[Y]_{st}} \quad [Y]_{st} = \frac{k_1[A]}{k_2} \quad \tau = k_3 t \quad a = \frac{k_1[A]}{k_3}. \quad (2.15)$$

Model Lotki-Volterry po tych przekształceniach ma postać:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= ax - axy \\ \frac{dy}{d\tau} &= xy - y \end{aligned} \quad (2.16)$$

W przypadku modelu bruskelator zastosowano następujące podstawienie:

$$x = \frac{[X]}{[X]_{st}} \quad [X]_{st} = \frac{k_1[A]}{k_4} \quad y = \frac{[Y]}{[Y]_{st}} \quad [Y]_{st} = \frac{k_3 k_4 [B]}{k_1 k_2 [A]} \quad \tau = k_4 t \quad a = \frac{k_3 [B]}{k_4} \quad b = \frac{k_1^2 k_2 [A]^2}{k_4^3}$$

Skutkuje to przekształceniem równania (2.4) do postaci:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= 1 + ax^2 y - ax - x \\ \frac{dy}{d\tau} &= -bx^2 y + bx \end{aligned} \quad (2.17)$$

Stałe w powyższych równaniach wynikają z podstawienia odpowiednich x i y do odpowiadających równań i grupowanie stałych, aby otrzymać najprostszą formę.

Równania (2.14), (2.16) oraz (2.17) mają stan stacjonarny w $x = y = 1$, co wynika z definicji x oraz y jako $x = \frac{[X]}{[X]_{st}}$ oraz $y = \frac{[Y]}{[Y]_{st}}$, które dla $[X] = [X]_{st}$ oraz $[Y] = [Y]_{st}$ są równe 1. Zostaną one wykorzystane do numerycznego rozwiązywania równań.

Na potrzeby dalszej analizy teoretycznej wprowadzam dalsze podstawienie:

$$\gamma = x - 1 \quad \vartheta = y - 1$$

To powoduje, że stan stacjonarny przesuwają się do $\gamma = \vartheta = 0$. Otrzymujemy dla modelu Lotki:

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma}{d\tau} &= -a\gamma\vartheta - a\gamma - a\vartheta \\ \frac{d\vartheta}{d\tau} &= \gamma\vartheta + \gamma. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Dla modelu Lotki-Volterry:

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma}{d\tau} &= -a\gamma\vartheta - a\vartheta \\ \frac{d\vartheta}{d\tau} &= \gamma\vartheta + \gamma. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Dla modelu bruskelator:

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma}{d\tau} &= a\gamma^2\vartheta + a\gamma^2 + 2a\gamma\vartheta + a\gamma + a\vartheta - \gamma \\ \frac{d\vartheta}{d\tau} &= -b\gamma^2\vartheta - b\gamma^2 - 2b\gamma\vartheta - b\gamma - b\vartheta. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Istnienie punktu stacjonarnego nie oznacza, że jest on atraktorem. Tutaj pod pojęciem atraktora rozumiemy zbiór ω -graniczny, którego definicja ma postać:

Definicja (Zbiór ω -graniczny).

$$\omega(p) = \{y \in \mathbb{R}^m : y = \lim_{t \rightarrow \infty} x(t; p)\},$$

gdzie $x(t; p)$ to rozwiązanie $\dot{x} = f(x)$ przy założeniu $x(0; p) = p$

Definicja (Cykl graniczny). "Jeśli istnieje orbita zamknięta γ , taka że dla punktów y należących do pewnego otoczenia U zbioru γ mamy $\omega(y) = \gamma$ [..], to γ nazywamy cyklem granicznym."

Jeśli $\gamma = \omega(y)$ dla każdego punktu z otoczenia U , to γ jest atraktorem. [21]

Układy są badane w stanie oddalonym od stanu stacjonarnego, dlatego wybieramy taki stan jako stan odniesienia, a pozostałe jako wyprowadzone z niego zaburzeniem. Badanie charakteru punktu stacjonarnego układu równań różniczkowych nieliniowych jest trudne, ale można wprowadzić pewne uproszczenie i zlinearyzować ten układ [23, 21]. Oznacza to rozwinięcie funkcji po prawej stronie równań w szereg Taylora i ograniczenie go do elementu liniowego. W rezultacie przeprowadzonej operacji otrzymujemy układ równań liniowych. Działanie to jest uzasadnione tym, że badamy jedynie najbliższe otoczenie i kolejne składniki mają mniejszy wkład im bliżej punktu stacjonarnego.

Po linearyzacji otrzymujemy dla modelu Lotki:

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma}{d\tau} &= -a\gamma - a\vartheta \\ \frac{d\vartheta}{d\tau} &= \gamma \end{aligned} \quad (2.21)$$

Układ równań (2.21) w porównaniu z (2.18) nie zawiera składników o całkowitej potęgze większej niż 1. Odpowiednie przekształcenie dla modelu Lotki-Volterra daje układ:

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma}{d\tau} &= -a\vartheta \\ \frac{d\vartheta}{d\tau} &= \gamma, \end{aligned} \quad (2.22)$$

natomiast dla modelu brusselator:

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma}{d\tau} &= (a-1)\gamma + a\vartheta \\ \frac{d\vartheta}{d\tau} &= -b\gamma - b\vartheta \end{aligned} \quad (2.23)$$

Można teraz badać stany stabilne metodami stosowanymi do analizy układów równań różniczkowych liniowych. Stabilność zależy od wartości własnych macierzy R stałych oznaczonych symbolami λ_1 i λ_2 . Odnajdujemy je rozwiązując równanie kwadratowe (2.24):

$$a\lambda^2 + b\lambda + c = 0. \quad (2.24)$$

W tabeli 3 przedstawiono zależności między pierwiastkami równania kwadratowego, a sumą i iloczynem tych pierwiastków. Suma oraz iloczyn są tutaj wykorzystywane, ponieważ można je w

prosty sposób otrzymać ze wzorów Viete'a, które zostały wyprowadzone w Dodatku B na stronie 39:

$$\begin{aligned}\lambda_1 + \lambda_2 &= -\frac{b}{a} \\ \lambda_1 \lambda_2 &= \frac{c}{a}.\end{aligned}\tag{2.25}$$

Charakter wykresu fazowego zależy od zależności między pierwiastkami równania charakterystycznego [3]. Dla modelu Lotki:

$$\begin{aligned}\det \begin{pmatrix} -a - \lambda & -a \\ 1 & -\lambda \end{pmatrix} &= \lambda^2 + a\lambda + a = 0 \\ \lambda_1 + \lambda_2 &= -a \\ \lambda_1 \lambda_2 &= a\end{aligned}\tag{2.26}$$

Dla modelu Lotki-Volterra:

$$\begin{aligned}\det \begin{pmatrix} -\lambda & -a \\ 1 & -\lambda \end{pmatrix} &= \lambda^2 + a = 0 \\ \lambda_1 + \lambda_2 &= 0 \\ \lambda_1 \lambda_2 &= a\end{aligned}\tag{2.27}$$

Dla modelu brusselator:

$$\begin{aligned}\det \begin{pmatrix} a - 1 - \lambda & a \\ -b & -b - \lambda \end{pmatrix} &= \lambda^2 + (-a + b + 1)\lambda + b = 0 \\ \lambda_1 + \lambda_2 &= a - b - 1 \\ \lambda_1 \lambda_2 &= b\end{aligned}\tag{2.28}$$

| | $\lambda_1 + \lambda_2 < 0$ | $\lambda_1 + \lambda_2 = 0$ | $\lambda_1 + \lambda_2 > 0$ |
|---|---|--|--|
| $\left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}\right)^2 < \lambda_1 \lambda_2$ | $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$ $\operatorname{Re}\{\lambda_1\} = \operatorname{Re}\{\lambda_2\} < 0$ $\lambda_1 = \overline{\lambda_2}$ Stabilne ognisko | $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$ $\operatorname{Re}\{\lambda_1\} = \operatorname{Re}\{\lambda_2\} = 0$ $\lambda_1 = -\lambda_2$ Centrum | $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$ $\operatorname{Re}\{\lambda_1\} = \operatorname{Re}\{\lambda_2\} > 0$ $\lambda_1 = \overline{\lambda_2}$ Niestabilne ognisko |
| $0 < \lambda_1 \lambda_2 \leq \left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}\right)^2$ | $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{R}$ $\lambda_1, \lambda_2 < 0$ Stabilny węzeł | | $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{R}$ $\lambda_1, \lambda_2 > 0$ Niestabilny węzeł |
| $\lambda_1 \lambda_2 = 0$ | $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{R}$ $\lambda_1 < \lambda_2 = 0$ | $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{R}$ $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ | $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{R}$ $0 = \lambda_1 < \lambda_2$ |
| $\lambda_1 \lambda_2 < 0$ | $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{R}$ $0 < \lambda_2 < -\lambda_1$ Siodło (zawsze niestabilne) | $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{R}$ $0 < \lambda_2 = -\lambda_1$ Siodło (zawsze niestabilne) | $\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{R}$ $0 > \lambda_1 > -\lambda_2$ Siodło (zawsze niestabilne) |

Tabela 3: Warunki stabilności dla liniowego układu dwóch równań różniczkowych. W pierwszej i trzeciej kolumnie $\lambda_1 + \lambda_2 \in \mathbb{R}$

| | $\lambda_1 + \lambda_2 < 0$ | $\lambda_1 + \lambda_2 = 0$ | $\lambda_1 + \lambda_2 > 0$ |
|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $\left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}\right)^2 < \lambda_1 \lambda_2$ | $0 < a < 4$ | - | - |
| $0 < \lambda_1 \lambda_2 \leq \left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}\right)^2$ | $4 \leq a$ | | - |
| $\lambda_1 \lambda_2 = 0$ | - | $a = 0$ | - |
| $\lambda_1 \lambda_2 < 0$ | - | - | $a < 0$ |

Tabela 4: Warunki dla zlinearyzowanego modelu Lotki

| | $\lambda_1 + \lambda_2 < 0$ | $\lambda_1 + \lambda_2 = 0$ | $\lambda_1 + \lambda_2 > 0$ |
|---|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| $\left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}\right)^2 < \lambda_1 \lambda_2$ | - | $0 < a$ | - |
| $0 < \lambda_1 \lambda_2 \leq \left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}\right)^2$ | - | | - |
| $\lambda_1 \lambda_2 = 0$ | - | $a = 0$ | - |
| $\lambda_1 \lambda_2 < 0$ | - | $a < 0$ | - |

Tabela 5: Warunki dla zlinearyzowanego modelu Lotki-Volterra

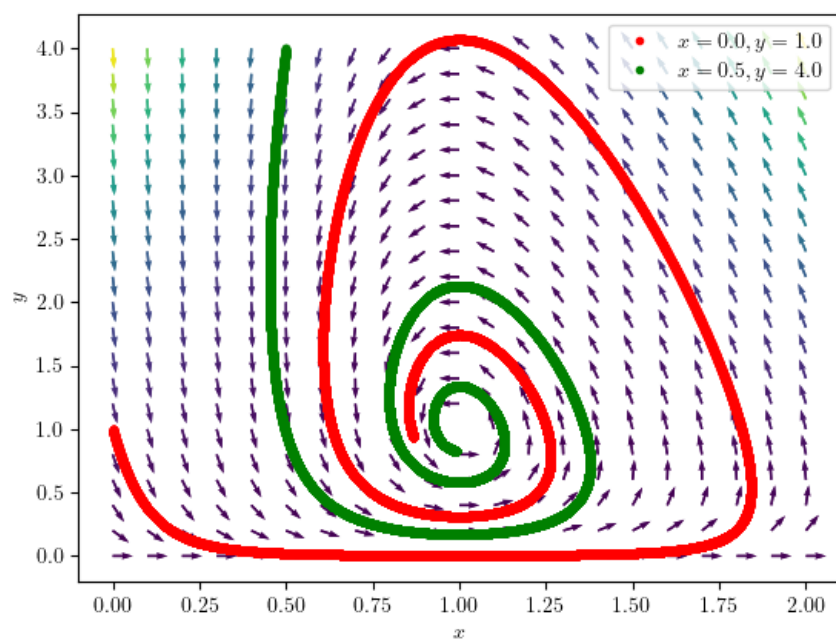
| | $\lambda_1 + \lambda_2 < 0$ | $\lambda_1 + \lambda_2 = 0$ | $\lambda_1 + \lambda_2 > 0$ |
|---|--|-----------------------------|--|
| $\left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}\right)^2 < \lambda_1 \lambda_2$ | $b + 1 - 2\sqrt{b} < a < b + 1$ $0 < b$ | $a = b + 1$ $0 < b$ | $b + 1 < a < b + 1 + 2\sqrt{b}$ $0 < b$ |
| $0 < \lambda_1 \lambda_2 \leq \left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}\right)^2$ | $a \leq b + 1 - 2\sqrt{b}$ $0 < b$ | | $b + 1 + 2\sqrt{b} \leq a$ $0 < b$ |
| $\lambda_1 \lambda_2 = 0$ | $a < 1$ $b = 0$ | $a = 1$ $b = 0$ | $1 < a$ $b = 0$ |
| $\lambda_1 \lambda_2 < 0$ | $a < b + 1$ $b < 0$ | $a = b + 1$ $b < 0$ | $b + 1 < a$ $b < 0$ |

Tabela 6: Warunki dla zlinearyzowanego modelu bruskelator

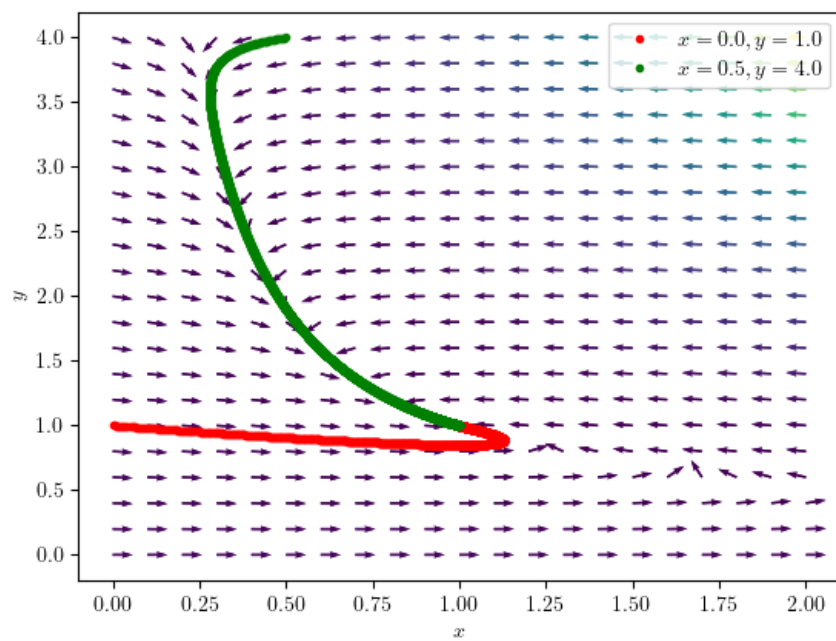
W tabelach 4, 5 oraz 6 zebrano warunki z tabeli 3, które mają znaczenie dla analizy równań (2.26), (2.27) oraz (2.28). Niektóre warunki nie są możliwe do spełnienia dla parametrów rzeczywistych, taka komórka zawiera '-'.

Przejdziemy teraz do badania zachowania trajektorii w przestrzeniach fazowych rozwiązań modeli. Do wygenerowania pól wektorowych i trajektorii na rysunkach odpowiednio 3, 4, 5, 6, 7 oraz 8 wykorzystano równania przed linearyzacją (2.14), (2.16) oraz (2.17). Wektory na wykresach są znormalizowane. Interesuje nas jedynie ich kierunek, a nie sama wartość.

Na rysunkach 3 oraz 4 przedstawiają typowe wykresy dla modelu Lotki. Należy zwrócić uwagę na fakt, że zawsze jest to tor zbiegający do punktu stacjonalnego.

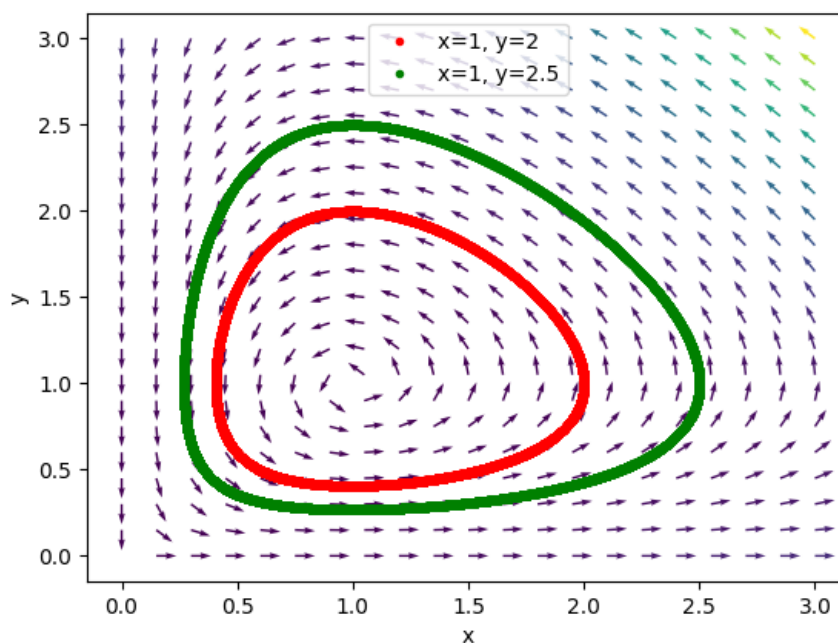


Rysunek 3: Stabilne ognisko; Model Lotki, $a=0.1$



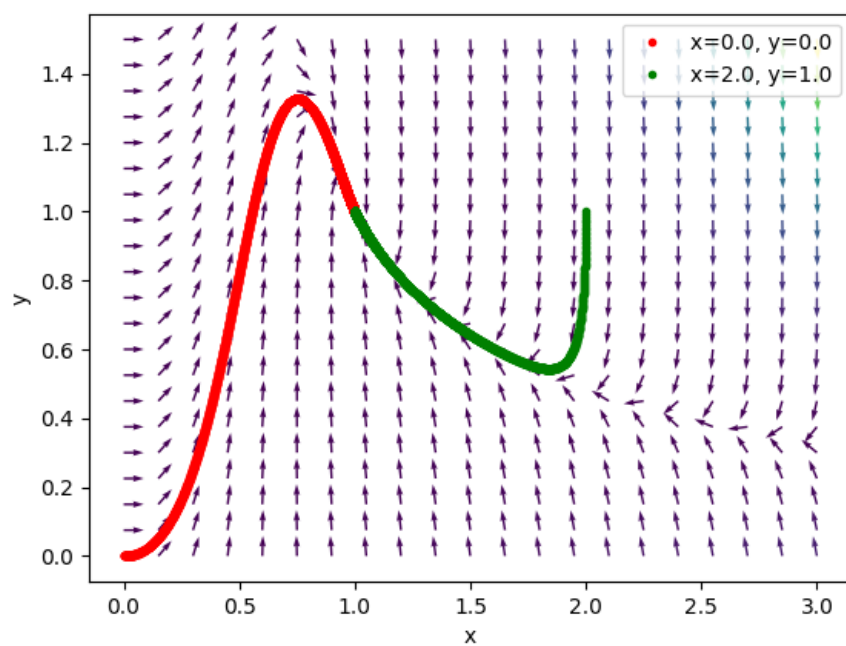
Rysunek 4: Stabilny węzeł; Model Lotki, $a=5$

Na rysunku 5 pokazano typowy wykres dla modelu Lotki-Volterra, w którym $a = 1$. Jest to zawsze krzywa zamknięta niezależnie od wyboru warunków początkowych.

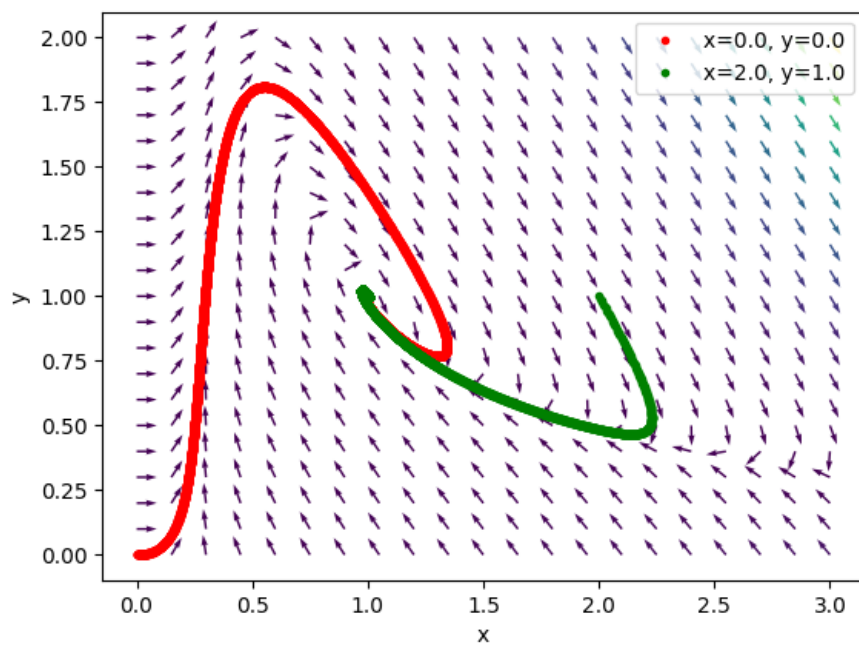


Rysunek 5: Stabilne ognisko; Model Lotki-Volterra, $a=1$

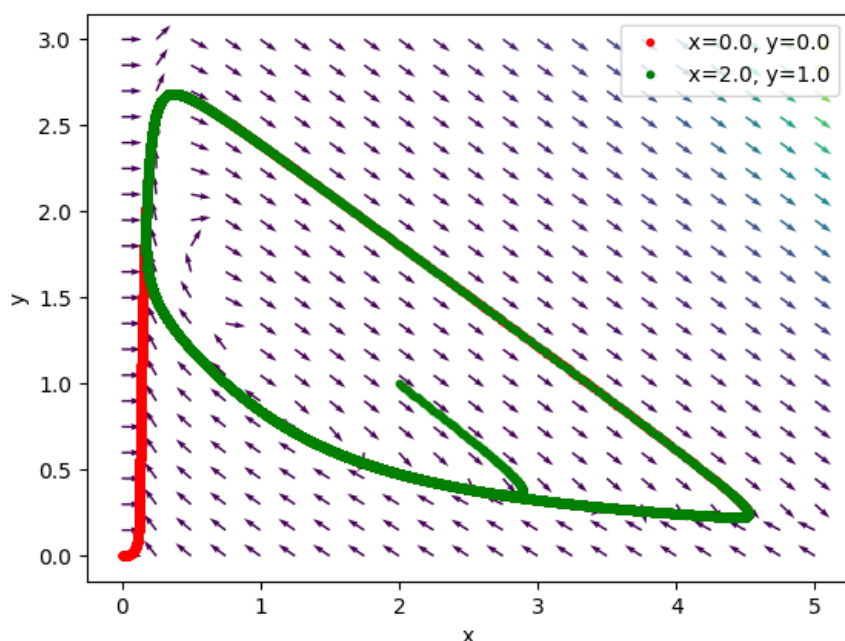
Wykresy fazowe na rysunkach 6, 7 oraz 8 przedstawiają przykładowe trajektorie dla najważniejszych przypadków modelu brukselator. Wykorzystano odpowiednio stałe: $a = 0,5; b = 4$, $a = 3; b = 4$ oraz $a = 7; b = 4$. Parametry te dobrano tak, aby należały one do przedziałów podanych w tabeli 6.



Rysunek 6: Stabilny węzeł; Model bruskelator, $a=0.5$, $b=4$



Rysunek 7: Stabilne ognisko; Model bruskelator, $a=3$, $b=4$



Rysunek 8: Niestabilne ognisko; Model bruskelator, $a=7$, $b=4$

Trajektorie zachowują się w sposób oczekiwany według tabeli 6 i literatury, co dowodzi poprawnego działania stworzonego programu, którego kod znajduje się w dodatku C na stronie 40 [3]. Na rysunku 8 zachodzi jednak coś na pierwszy rzut oka sprzecznego z analizą układu zlinearyzowanego według warunku "Niestabilne ognisko" w tabeli 3. Układ osiąga stabilny cykl graniczny. Jest to niemożliwe w przypadku układów liniowych do których je sprowadziliśmy poprzez linearyzację, jednak linearyzacja jest dobrym przybliżeniem jedynie w najbliższym otoczeniu punktu stacjonarnego, cykl graniczny widoczny na rysunku 8 jest więc przejawem nieliniowości układu równań modelu bruskelator [3]. Istnieje na jednak twierdzenie, które wyjaśnia to zachowanie, jest to twierdzenie Poincarégo-Bendixsona.

Twierdzenie (Poincarégo-Bendixsona). *"Jeśli w przestrzeni fazowej będącej podzbiorem płaszczyzny \mathbb{R}^2 orbita zawiera co najmniej jeden swój punkt graniczny, to jest ona punktem krytycznym albo orbitą zamkniętą"*[21]

Z twierdzenia tego możemy wywnioskować, że punkt krytyczny, zwany również punktem stacjonarnym, jest jedynym punktem zbioru granicznego, co ma miejsce w przypadku wykresu fazowego typu stabilne ognisko, albo istnieje cykl graniczny, co można zaobserwować na wykresach odpowiadającym modelowi klasycznego bruskelatora oraz bruskelatora z reakcjami odwracalnymi. Model ten został opisany poniżej.

Produkcja entropii powiązana jest z przebiegiem reakcji chemicznych zależnością:

$$T d_i S = A d\xi \quad (2.29)$$

lub dla wielu reakcji w postaci bardziej uogólnionej:

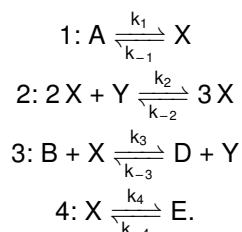
$$T d_i S = \sum_r A_r d\xi_r. \quad (2.30)$$

W przypadku opisanych powyżej reakcji zakładamy, że zachodzą one tylko w stronę produktów. W takim przypadku powinowactwo chemiczne A_r jest dodatnie dla wszystkich stężeń reagentów $c_i > 0$. Stąd jako że reakcja przebiega w powyższych przykładach w stronę prawą to $d\xi > 0$, a więc ze wzoru (2.30) można jedynie stwierdzić, że:

$$d_i S = \frac{1}{T} \sum_r A_r d\xi_r > 0. \quad (2.31)$$

2.3 Ogólny model bruskelator

Będziemy teraz analizować uogólniony model bruskelatora, w którym reakcje mogą przebiegać w dwie strony z różnymi stałymi szybkości reakcji. Poprzedni model jest szczególnym przypadkiem poniższego przy założeniu $k_{-1} = k_{-2} = k_{-3} = k_{-4} = 0$. Uogólniona forma modelu bruskelator ma postać:



Reakcje są odwracalne i przebiegają przy różnych stałych prędkości reakcji oznaczonych k_i oraz k_{-i} dla reakcji odpowiednio w prawą i lewą stronę.

Całkowita zmiana reagentów X oraz Y ma postać:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] + k_2[X]^2[Y] - k_3[B][X] - k_4[X] - k_{-1}[X] - k_{-2}[X]^3 + k_{-3}[D][Y] + k_{-4}[E] \quad (2.32)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = -k_2[X]^2[Y] + k_3[B][X] + k_{-2}[X]^3 - k_{-3}[D][Y] \quad (2.33)$$

Rozdzielam przyrosty na dwie części, odpowiadające reakcjom w prawą oraz lewą stronę:

$$\frac{d[X]_1}{dt} = k_1[A] + k_2[X]^2[Y] - k_3[B][X] - k_4[X] \quad (2.34)$$

$$\frac{d[Y]_1}{dt} = -k_2[X]^2[Y] + k_3[B][X] \quad (2.35)$$

$$\frac{d[X]_2}{dt} = -k_{-1}[X] - k_{-2}[X]^3 + k_{-3}[D][Y] + k_{-4}[E] \quad (2.36)$$

$$\frac{d[Y]_2}{dt} = +k_{-2}[X]^3 - k_{-3}[D][Y] \quad (2.37)$$

Stany stacjonarne odpowiadające odpowiednio $[X]_1$ i $[Y]_1$ oraz $[X]_2$ i $[Y]_2$ to:

$$[X]_{st,1} = \frac{k_1[A]}{k_4} \quad (2.38)$$

$$[X]_{st,2} = \frac{k_{-4}[E]}{k_{-1}} \quad (2.39)$$

$$[Y]_{st,1} = \frac{k_3k_4[B]}{k_1k_2[A]} \quad (2.40)$$

$$[Y]_{st,2} = \frac{k_{-2}k_{-4}^3[E]^3}{k_{-1}^3k_{-3}[D]} \quad (2.41)$$

Przyjmuję, że mogę dowolnie kontrolować stężenia reagentów $[A]$, $[B]$, $[D]$ i $[E]$. $[A]$ oraz $[B]$ pozostają dowolnymi parametrami, natomiast $[D]$ i $[E]$ są zależne od innych parametrów. Po przyrównaniu $[X]_{st,1}$ oraz $[X]_{st,2}$ i analogicznie dla $[Y]$ otrzymujemy wartości dla $[D]$ oraz $[E]$:

$$[D] = \frac{k_1^4k_2k_{-2}[A]^4}{k_3k_{-3}k_4^4[B]} \quad (2.42)$$

$$[E] = \frac{k_1k_{-1}[A]}{k_4k_{-4}} \quad (2.43)$$

Wspólna wartość stężeń dla stanu stacjonarnego:

$$[X]_{st} = \frac{k_1[A]}{k_4} \quad (2.44)$$

$$[Y]_{st} = \frac{k_3k_4[B]}{k_1k_2[A]} \quad (2.45)$$

Dla zwiększenia przejrzystości równań wprowadzam oznaczenia:

$$[X] = x[X]_{st} = x \frac{k_1[A]}{k_4} \quad (2.46)$$

$$[Y] = y[Y]_{st} = y \frac{k_3k_4[B]}{k_1k_2[A]} \quad (2.47)$$

$$\tau = k_4t \quad (2.48)$$

$$a = \frac{k_3[B]}{k_4} \quad (2.49)$$

$$b = \frac{k_1^2k_2[A]^2}{k_4^3} \quad (2.50)$$

$$c = \frac{k_{-1}}{k_4} \quad (2.51)$$

$$d = \frac{k_1^4k_2k_{-2}[A]^4}{k_3k_4^5[B]} \quad (2.52)$$

Równania różniczkowe mają wtedy postać

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= 1 + ax^2y - ax - x - cx - bc^3 + by + c \\ \frac{dy}{d\tau} &= -bx^2y + bx + dx^3 - dy, \end{aligned} \quad (2.53)$$

a punkt stacjonarny występuje dla $x = 1, y = 1$. Po wprowadzeniu podstawienia:

$$\gamma = x - 1$$

$$\vartheta = y - 1$$

i linearyzacji otrzymujemy:

$$\begin{aligned}\frac{d\gamma}{d\tau} &= (a - c - 3b - 1)\gamma + (a + b)\vartheta \\ \frac{d\vartheta}{d\tau} &= (-b + 3d)\gamma + (-b - d)\vartheta.\end{aligned}\quad (2.54)$$

Równanie charakterystyczne dla układu (2.54):

$$\lambda^2 - (a - c - 4b - d - 1)\lambda + (-4ad + bc + cd + 4b^2 + b + d). \quad (2.55)$$

Powinowactwo chemiczne w stanie równowagi każdego z równań z osobna wynosi $A = 0$ [12]. W ogólnej postaci ma ono postać:

$$A = A_0 - RT \ln \left(\prod_i c_i^{\nu_i} \right), \quad (2.56)$$

RT jest jedynie stałą i na potrzeby symulacji przyjąłem $RT = 1$. Otrzymujemy dla każdej z reakcji odpowiednio:

$$1 : A_1 = \ln \left(\frac{1}{cx} \right) \quad (2.57)$$

$$2 : A_2 = \ln \left(\frac{by}{dx} \right) \quad (2.58)$$

$$3 : A_3 = \ln \left(\frac{bx}{dy} \right) \quad (2.59)$$

$$4 : A_4 = \ln \left(\frac{x}{c} \right). \quad (2.60)$$

Liczba postępu reakcji wyrażona jest równością:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (2.61)$$

dla dowolnego reagenta, lub używając $dc_i = \frac{dn_i}{V}$, gdzie V jest objętością, która także mogę przyjąć, że jest równa $V = 1$. Otrzymane liczby postępu reakcji dla poszczególnych reakcji:

$$\frac{d\xi_1}{d\tau} = [X]_{st}(1 - cx) \quad (2.62)$$

$$\frac{d\xi_2}{d\tau} = [X]_{st}(ax^2y - \frac{ad}{b}x^3) \quad (2.63)$$

$$\frac{d\xi_3}{d\tau} = [X]_{st}(ac - \frac{ad}{b}y) \quad (2.64)$$

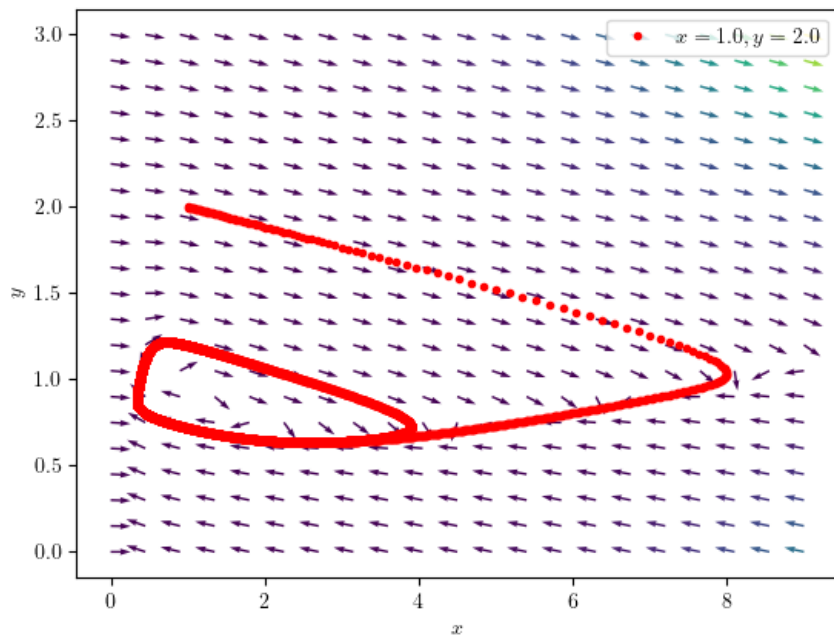
$$\frac{d\xi_4}{d\tau} = [X]_{st}(x - c). \quad (2.65)$$

$[X]_{st}$ można oczywiście przyjąć, że jest równe $[X]_{st} = 1$. Z prawa de Dondera $Td_iS = \sum_r A_r \xi_r$ przyjmując $T = 1$ otrzymujemy

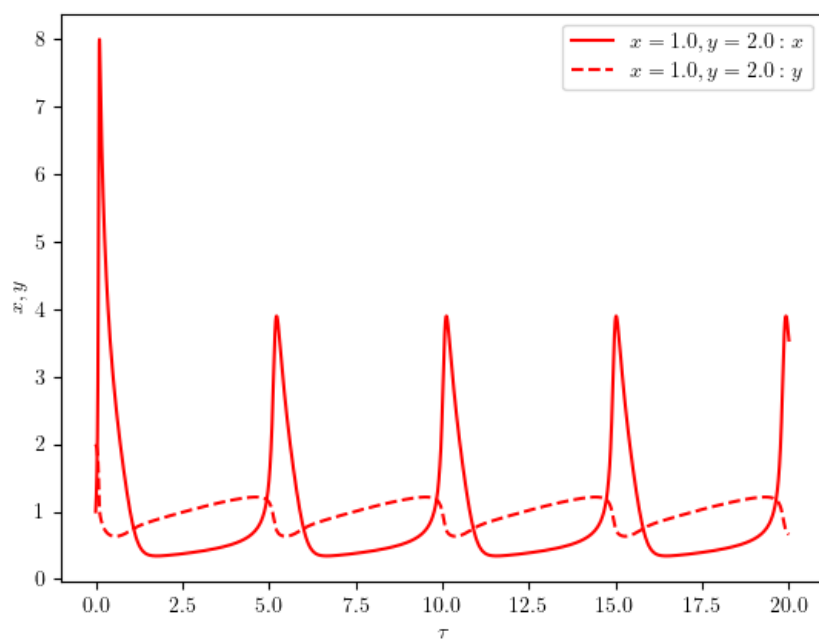
$$\frac{d_iS}{d\tau} = \ln \left(\frac{1}{cx} \right) (1 - cx) + \ln \left(\frac{by}{dx} \right) (ax^2y - \frac{ad}{b}x^3) + \ln \left(\frac{bx}{dy} \right) (ac - \frac{ad}{b}y) + \ln \left(\frac{x}{c} \right) (x - c) \quad (2.66)$$

Założenia $R = T = V = [X]_{st} = 1$ uargumentowane są tym, że interesuje nas jedynie charakter zmienności entropii w czasie, a nie konkretna wartość entropii. Jest to jedynie model, który nie odpowiada żadnemu rzeczywistemu układowi. Oczywiście wprowadzenie takich założeń zmienia jednostkę entropii, jednak ważna dla nas jest jedynie wartość i możemy ten fakt pominąć.

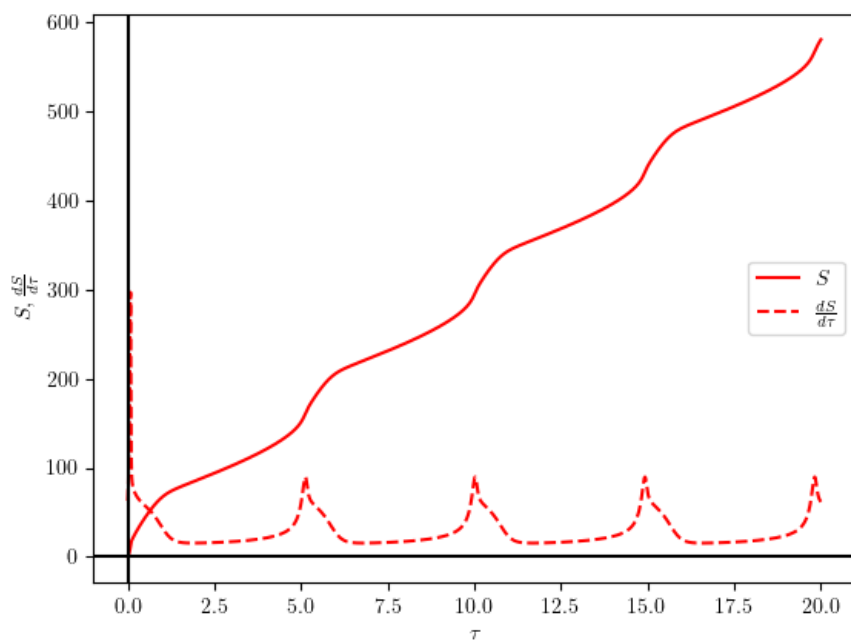
Na rysunku 9 przedstawiony jest wykres fazowy $y(x)$. Można na nim zaobserwować osiągnięcie cyklu granicznego dla stanu początkowego $x = 1, y = 2$, który jest poza tym cyklem. Na rysunku 10 pokazano zależności $x(\tau)$ linią ciągłą oraz $y(\tau)$ linią przerywaną. Wyraźniej widać tu cykliczne zmiany tych stężeń. Ostatni rysunek 11 przedstawia entropię $S(\tau)$ linią ciągłą oraz szybkość jej przyrostu $\frac{dS}{d\tau}$ linią przerywaną. Ważną cechą jest fakt, że $\frac{dS}{d\tau} > 0$ dla dowolnego τ , co pokazuje, że nawet dla struktur dyssypatywnych entropia stale rośnie. Błędna interpretacja II Zasady Termodynamiki sugerowała by jednak jej spadek, ponieważ układ taki jest w pewnym sensie uporządkowany [5].



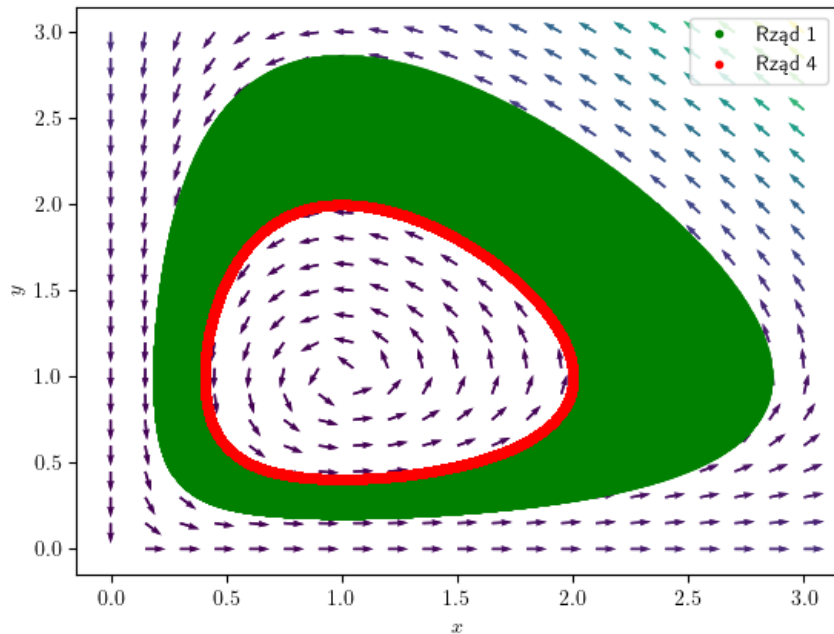
Rysunek 9: Wykres fazowy dla $a=9$, $b=1$, $c=1$, $d=0,1$



Rysunek 10: Zależność wielkości x oraz y od τ



Rysunek 11: Zależność wielkości S oraz $\frac{dS}{d\tau}$ od τ



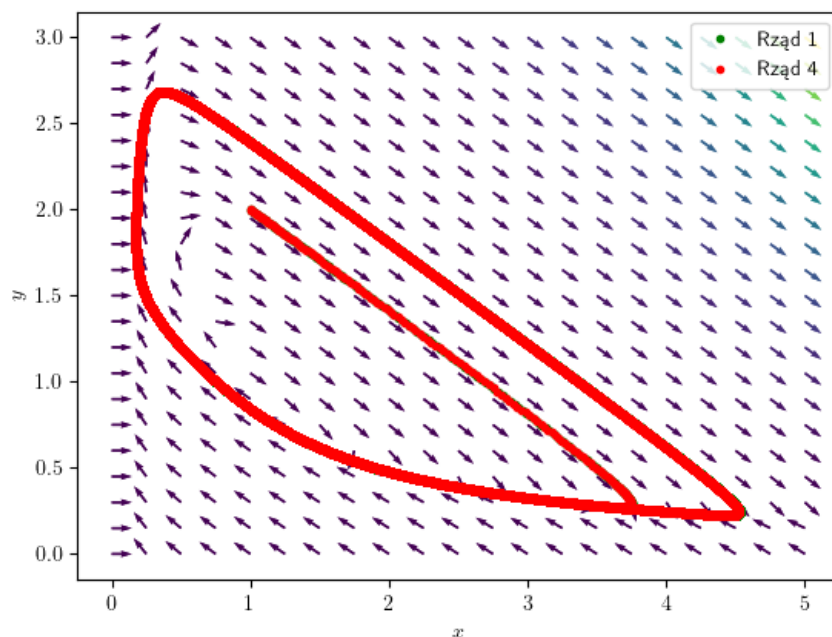
Rysunek 12: Porównanie w modelu Lotki-Volterra

2.4 Porównanie metod numerycznych

W tej sekcji porównamy wykresy otrzymane przy tym samym kroku, ale innych metodach. Jeden z rezultatów tego porównania został zaprezentowany na rysunku 12. Wykres w kolorze czerwonym odpowiada wykorzystywanej metodzie opisanej wcześniej, natomiast w kolorze zielonym otrzymano wykorzystując jedynie metodę rzędu pierwszego, zwaną metodą Newtona. Wykorzystano model Lotki-Volterra dla $a = 1$ oraz krok czasowy $h = 0,001$ przez 1000000 kroków. Można zauważyć, że rozwiązanie metodą przezze mniej wykorzystywaną jest zbieżne przez długi czas, natomiast prostsza metoda rozbiega się po czasie.

Analogiczne porównanie przeprowadzono dla modelu bruskelatora, a przykładowy rezultat dla wybranych warunków początkowych został zaprezentowany na rysunku 13. Krok czasowy oraz ich ilość jest taka sama jak w poprzednim przypadku dla modulu Lotki-Volterra. Za model posłużył model bruskelator z reakcjami zachodzącymi tylko w jedną stronę przy parametrach $a = 7$ oraz $b = 4$.

Możemy zaobserwować, że w tym przypadku obie metody są zbieżne. Jest to spowodowane tym, że cykl graniczny jest w modelu bruskelator atraktorem, podczas gdy w modelu Lotki-Volterra nim nie jest. Sprawia to, że odstępstwa od cyklu są korygowane, aby znowu ten cykl osiągnąć.



Rysunek 13: Porównanie w modelu bruskelator

3 Podsumowanie

W pracy tej przedstawiono podstawy teorii termodynamiki nierównowagowej. Są to pojęcia produkcji entropii, hipotezy lokalnej równowagi. Wykorzystano pewne zagadnienia chemiczne, na przykład mechanizmu reakcji chemicznej oraz jej szybkości z działu kinetyki chemicznej. Wykorzystano popularne modele reakcji chemicznych do ich symulacji, są to modele Lotki, Lotki-Volterry oraz bruskelatora. Miały one duże znaczenie historyczne. Do ich analizy wykorzystano narzędzia matematyczne układów autonomicznych oraz metody numeryczne.

W wyniku tych symulacji otrzymano wykresy fazowe przedstawiające oscylacje reagentów przejściowych. Pokazuje to, że według modeli reakcje oscylacyjne są możliwe, co jest potwierdzone przez rzeczywiste reakcje w układach homogenicznych. Ważniejszymi przykładami są reakcje Bielousova-Żabotyńskiego oraz Briggsa-Rauschera.

Wykaz literatury

- [1] I. R. Epstein. "Predicting complex biology with simple chemistry". W: *PNAS* (2006).
- [2] I. Prigogine. *From being to becoming*. New York: W. H. Freeman i Company, 1980.
- [3] M. Orlik. *Reakcje oscylacyjne. porządek i chaos*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1996.
- [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. eprint: <https://doi.org/10.1021/j150111a004>. URL: <https://doi.org/10.1021/j150111a004>.
- [5] M. Orlik. "O siłach napędowych w przyrodzie - koncepcje, interpretacje i nieporozumienia". W: *Wiadomości chemiczne* (2023).
- [6] A. Osypova, M. Dübner i G. Panzarasa. "Oscillating Reactions Meet Polymers at Interfaces". W: *materials* (2020).
- [7] *Sigma-Aldrich*. 2023. URL: www.sigmaaldrich.com.
- [8] A. Pechenkin. "B P Belousov and his reaction". W: *Journal of Bioscience* (2009).
- [9] J. L. Tymoczko, J. M. Berg i L. Stryer. *Biochemia. Krótki Kurs*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013.
- [10] 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).
- [11] H. Buchowski i W. Ufnalski. *Podstawy Termodynamiki*. Warszawa: WNT, 1998.
- [12] K. Pigoń i Z. Ruziewicz. *Chemia Fizyczna. Podstawy fenomenologiczne*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013.
- [13] B. M. Jaworski i A. A. Dietław. *Fizyka. Poradnik encyklopedyczny*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2000.
- [14] K. Gumiński. *Termodynamika procesów nieodwracalnych*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1962.
- [15] P. W. Atkins. *Chemia. Przewodnik po chemii fizycznej*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 1997.
- [16] S. R. de Groot i P. Mazur. *Non-equilibrium thermodynamics*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1962.
- [17] D. Kondepudi i I. Prigogine. *Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures*. Chichester: John Wiley & Sons, 1998.
- [18] L. D. Landau i J. M. Lifszyc. *Fizyka Statystyczna. część 1*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2011.

- [19] K. Gumiński i P. Petelenz. *Elementy chemii teoretycznej*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1989.
- [20] J. Ceynowa. *Zarys Liniowej Termodynamiki Nierównowagowej Układów Ciągłych i Membranowych*. Toruń: Wydawnictwo Naukowe UMK, 2008.
- [21] A. Palczewski. *Równania Różniczkowe Zwyczajne. Teoria i metody numeryczne z wykorzystaniem programu rachunków symbolicznych*. Warszawa: WNT, 2017.
- [22] Z. Fortuna, B. Macukow i J. Wąsowski. *Metody Numeryczne*. Warszawa: WNT, 2017.
- [23] A. L. Kawczyński. *Reakcje Chemiczne od równowagi przez struktury dyssypatywne do chaosu*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1990.

Wykaz rysunków

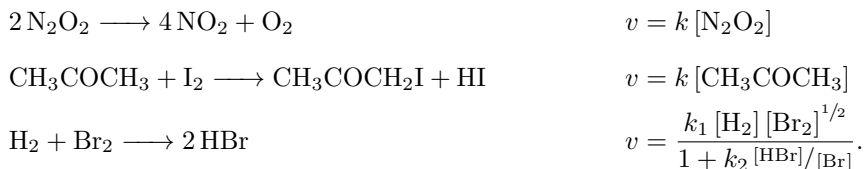
| | | |
|----|---|----|
| 1 | Przykładowe struktury dyssypatywne | 6 |
| 2 | Przykładowe katalizatory w reakcji Biełousowa-Żabotyńskiego | 8 |
| 3 | Stabilne ognisko; Model Lotki, $a=0.1$ | 24 |
| 4 | Stabilny węzeł; Model Lotki, $a=5$ | 24 |
| 5 | Stabilne ognisko; Model Lotki-Volterry, $a=1$ | 25 |
| 6 | Stabilny węzeł; Model bruskelator, $a=0.5$, $b=4$ | 26 |
| 7 | Stabilne ognisko; Model bruskelator, $a=3$, $b=4$ | 26 |
| 8 | Niestabilne ognisko; Model bruskelator, $a=7$, $b=4$ | 27 |
| 9 | Wykres fazowy dla $a=9$, $b=1$, $c=1$, $d=0,1$ | 31 |
| 10 | Zależność wielkości x oraz y od τ | 32 |
| 11 | Zależność wielkości S oraz $\frac{dS}{d\tau}$ od τ | 32 |
| 12 | Porównanie w modelu Lotki-Volterry | 33 |
| 13 | Porównanie w modelu bruskelator | 34 |

Wykaz tabel

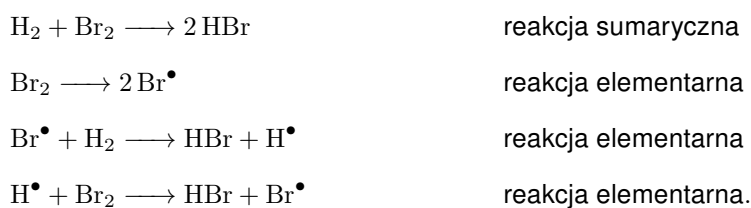
| | | |
|---|--|----|
| 1 | Siły i przepływy termodynamiczne | 14 |
| 2 | Schematy różnicowe stosowane do rozwiązywania układów równań różniczkowych zwyczajnych | 19 |
| 3 | Warunki stabilności dla liniowego układu dwóch równań różniczkowych. W pierw- szej i trzeciej kolumnie $\lambda_1 + \lambda_2 \in \mathbb{R}$ | 22 |
| 4 | Warunki dla zlinearyzowanego modelu Lotki | 23 |
| 5 | Warunki dla zlinearyzowanego modelu Lotki-Volterra | 23 |
| 6 | Warunki dla zlinearyzowanego modelu bruskelator | 23 |

Dodatek A

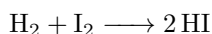
W tym dodatku zamieszczone zostały przykładowe reakcje oraz odpowiednie im prędkości reakcji chemicznej.



Każdą z tych reakcji można rozdzielić na szereg występujących jednocześnie reakcji elementarnych. Przykładowo dla syntezy bromowodoru z cząsteczkowego wodoru i bromu:



Jednak analogiczna reakcja syntezy jodowodoru przebiega w sposób bezpośredni:



co oznacza, że każdą reakcję należy rozpatrywać osobno i nie ma jednego uniwersalnego schematu [12].

Dodatek B

Równanie kwadratowe można przedstawić w dwóch formach:

$$a\lambda^2 + b\lambda + c = 0 \quad (3.1)$$

oraz

$$a(\lambda - \lambda_1)(\lambda - \lambda_2) = 0, \quad (3.2)$$

gdzie λ_1 oraz λ_2 to pierwiastki tego równania.

Po rozwinięciu równania (3.2) otrzymujemy:

$$a\lambda^2 - a(\lambda_1 + \lambda_2)\lambda + a\lambda_1\lambda_2 = 0. \quad (3.3)$$

Przyrównując tak otrzymane równanie do (3.1):

$$a\lambda^2 + b\lambda + c = a\lambda^2 - a(\lambda_1 + \lambda_2)\lambda + a\lambda_1\lambda_2. \quad (3.4)$$

Aby było to spełnione współczynniki przy tych samych potęgach λ muszą być sobie równe. Z takiego warunku otrzymujemy:

$$\begin{aligned} a &= a \\ b &= -a(\lambda_1 + \lambda_2) \\ c &= a\lambda_1\lambda_2, \end{aligned} \tag{3.5}$$

co po przekształceniach daje na wzory Viéte'a:

$$\begin{aligned} \lambda_1 + \lambda_2 &= -\frac{b}{a} \\ \lambda_1\lambda_2 &= \frac{c}{a} \end{aligned} \tag{3.6}$$

Dodatek C: Kod

Na potrzeby analizy modeli oscylacyjnych reakcji chemicznych napisałem w języku Python program używany do ich symulacji.

```
import numpy as np
import scipy as sci
import matplotlib.pyplot as plt

def vec_grid(function, xlim, ylim, xnodes, ynodes):
    """
    Rysowanie pola wektorowego
    """
    x = np.linspace(xlim[0], xlim[1], xnodes)
    y = np.linspace(ylim[0], ylim[1], ynodes)
    X, Y = np.meshgrid(x, y)
    U, V = function(0, [X, Y])[0: -1, :, :]
    plt.quiver(X, Y, U / np.sqrt(U ** 2 + V ** 2), V / np.sqrt(U ** 2 + V ** 2),
               U ** 2 + V ** 2, angles='xy')

def simulation(function, number_of_equations, length_of_sim, time_sample_rate,
               init_val, color, xlim, ylim):
    """
    Przeprowadzanie symulacji za pomocą schematów krokowych
    """
    time_step = 1 / time_sample_rate
```

```

time = np.linspace(0, length_of_sim,
int(length_of_sim * time_sample_rate + 1))
value = np.empty((number_of_equations,
int(length_of_sim * time_sample_rate + 1)))
initial_value = np.array(init_val)
value[:, 0] = initial_value
value[:, 1] = diff_eq_1(time, value, 0, time_step, function)
value[:, 2] = diff_eq_2(time, value, 1, time_step, function)
value[:, 3] = diff_eq_3(time, value, 2, time_step, function)

plt.rcParams.update({
    "text.usetex": True,
    "font.family": "sans-serif"
})

# Rysowanie wykresów
for i in range(3, int(length_of_sim * time_sample_rate)):
    value[:, i + 1] = diff_eq_4(time, value, i, time_step, function)
plt.plot(value[0, :], value[1, :], color=color, linestyle=' ', marker='.',
label=r'$x=0.1f, y=0.1f$' % (initial_value[0], initial_value[1]))
plt.xlabel(r'$x$')
plt.ylabel(r'$y$')
vec_grid(function, xlim, ylim, 21, 21)
plt.legend()
plt.show()

plt.plot(time, value[0, :], color=color, linestyle='-', marker=None,
label=r'$x=0.1f, y=0.1f: x$' % (initial_value[0], initial_value[1]))
plt.plot(time, value[1, :], color=color, linestyle='--', marker=None,
label=r'$x=0.1f, y=0.1f: y$' % (initial_value[0], initial_value[1]))
plt.xlabel(r'$\tau$')
plt.ylabel(r'$x, y$')
plt.legend()
plt.show()

plt.plot(time, value[2, :], color=color, linestyle='-', marker=None,
label=r'$S$')
plt.plot(time, function(time, value)[2], color=color, linestyle='--',
marker=None, label=r'$\frac{dS}{d\tau}$')

```

```

plt.xlabel(r'$\tau$')
plt.ylabel(r'$S, \frac{dS}{d\tau}$')
plt.axhline(y=0, color='k')
plt.axvline(x=0, color='k')
plt.legend()
plt.show()

def brusselator_mod(time, value):
    """
    Model bruskelator z reakcjami w jedną stronę
    Zwraca wartość funkcji f(y) w dy/dx=f(y)
    """
    a = 7
    b = 4
    return np.array([1 + a * value[0] ** 2 * value[1] - (a + 1) * value[0],
                     - b * value[0] ** 2 * value[1] + b * value[0],
                     np.zeros_like(value[0])], dtype='float64')

def brusselator_rev(time, value):
    """
    Model bruskelator z reakcjami w dwie strony
    Zwraca wartość funkcji f(y) w dy/dx=f(y)
    """
    a = 9
    b = 1
    b_1 = b
    b_2 = b
    c = 1
    d = 0.1
    return np.array([1 + c - (a + c + 1) * value[0] + b_2 * value[1] +
                     a * value[0] ** 2 * value[1] - b_2 * value[0] ** 3,
                     b_1 * value[0] - d * value[1] - b_1 * value[0] ** 2 *
                     value[1] + d * value[0] ** 3,
                     np.log(1 / (c * value[0])) * (1 - c * value[0]) +
                     np.log((b * value[1]) / (d * value[0])) *
                     (a * value[0] ** 2 * value[1] - a * d / b * value[0] ** 3) +
                     np.log((b * value[0]) / (d * value[1])) * (a * c -

```



```

        a * d / b * value[1]) +
        np.log(value[0] / c) * (value[0] - c)], dtype='float64')

def lotka_mod(time, value):
    """
    Model Lotki
    Zwraca wartość funkcji f(y) w dy/dx=f(y)
    """
    a = 0.1
    return np.array([a - a * value[0] * value[1],
                     value[0] * value[1] - value[1]], dtype='float64')

def lotka_volterra_mod(time, value):
    """
    Model Lotki-Volterra
    Zwraca wartość funkcji f(y) w dy/dx=f(y)
    """
    a = 1
    return np.array([a * value[0] - a * value[0] * value[1],
                     value[0] * value[1] - value[1]], dtype='float64')

# Odpowiednio schematy 1, 2, 3, 5 w tabeli 1
def diff_eq_1(time, value, i, h, function):
    return value[:, i] + h * function(time[i], value[:, i])

def diff_eq_2(time, value, i, h, function):
    return value[:, i] + h * (3 * function(time[i], value[:, i])
                              - function(time[i-1], value[:, i-1])) / 2

def diff_eq_3(time, value, i, h, function):
    return value[:, i] + h * (23 * function(time[i], value[:, i])
                              - 16 * function(time[i-1], value[:, i-1])
                              + 5 * function(time[i-2], value[:, i-2])) / 12

```

```

def diff_eq_4(time, value, i, h, function):
    return value[:, i] + h * (55 * function(time[i], value[:, i])
        - 59 * function(time[i-1], value[:, i-1])
        + 37 * function(time[i-2], value[:, i-2])
        - 9 * function(time[i-3], value[:, i-3])) / 24

def diff_eq_5(time, value, i, h, function):
    return value[:, i-3] + 4 * h * (2 * function(time[i], value[:, i])
        - function(time[i-1], value[:, i-1])
        + 2 * function(time[i-2], value[:, i-2])) / 3

def main():
    function = brusselator_rev
    xlim = (0, 9)
    ylim = (0, 3)
    simulation(function, 3, 20, 1000, (1, 2, 0), 'r', xlim, ylim)

if __name__ == "__main__":
    main()

```