

Streszczenie

Strona 3

Termodynamika równowagowa wymaga założenia pewnych wyidealizowanych założeń, na przykład jednorodność parametrów intensywnych, maksimum entropii w układach izolowanych, minimum energii swobodnej Helmholtza w układach izotermiczno-izochorycznych, minimum entalpii swobodnej Gibbsa w układach izotermiczno-izobarycznych [1]. Takie założenie 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 liniowej, ponieważ są one typowe jedynie dla stanów nierównowagowych. Pierwsze takie reakcje odkryto w pierwszej połowie XX w., jednak jednym z nich jest organizm żywy, który można rozpatrywać jako bardzo skomplikowany układ termodynamiczny, w którym zachodzą cykliczne zmiany, na przykład stężenie hormonów oraz bicie serca. Najważniejszą reakcją dla rozwoju teorii reakcji oscylacyjnych jest reakcja Biełousowa-Żabotyńskiego.

W pracy udało się zasymulować reakcje oscylacyjne wykorzystując modele Lotki, Lotki-Volterra oraz bruskelatora. Przeprowadzono teoretyczną analizę stabilności w stanach stacjonarnych oraz sprawdzono jej prawdziwość przy użyciu symulacji.

Abstract

Strona 4

Spis treści

Strona 5

Spis treści

Wykaz oznaczeń	7
1 Wstęp	8
1.1 Generacja entropii	9
1.2 Termodynamika liniowa i nieliniowa	11
1.3 Szybkość reakcji	13
1.4 Kataliza i autokataliza	14
2 praca własna	15
2.1 modele	15
2.1.1 lotka	15
2.1.2 lotka-volterra	15
2.1.3 bruskelator	15
2.2 stabilność rozwiązań	16
2.3 metody różniczkowe	28
3 Sekcja 2	29
4 Sekcja 3	29
5 Sekcja 4	29
Wykaz literatury	30

Wykaz rysunków	31
Wykaz tabel	32
Dodatek A	33
6 Dodatek B	34
7 Dodatek C	36
8 Dodatek D	36
9 Dodatek E	41

Wykaz oznaczeń

T	Temperatura
S	Entropia
p	Ciśnienie
V	Objętość
A	Powinowactwo chemiczne
ξ	Liczba postępu reakcji
s	Entropia na jednostkę objętości
\mathcal{S}	Entropia na mol
U	Energia wewnętrzna
$H = U + pV$	Entalpia
$F = U - TS$	Energia swobodna
$G = H - TS$	Entalpia swobodna
u, h, f, g	Energia, Entalpia, Energia swobodna oraz Entalpia swobodna na jednostkę objętości
$\mathcal{U}, \mathcal{H}, \mathcal{F}, \mathcal{G}$	Energia, Entalpia, Energia swobodna oraz Entalpia swobodna na mol
C_p, C_V	Pojemności cieplne (c_p, c_V ciepła właściwe)
N	Liczba cząsteczek (cząstek)
μ	Potencjał chemiczny

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 te zmiany stężeń dotyczą tylko objętości układu, wówczas mówimy o przestrzennej strukturze dyssypatywnej. Wraz z osiągnięciem równowagi termodynamicznej w układzie opisane struktury zanikają.

Wyjaśnienie tych oscylacji 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. Można więc powiedzieć, że termodynamikę równowagową interesuje stan początkowy oraz końcowy.

Dopiero termodynamika nierównowagowa jest teorią, która obejmuje to, co dzieje się w trakcie rzeczywistych przemian i jest ona konieczna do opisu reakcji oscylacyjnych. Pierwsze przesłanki o istnieniu takowych sięgają końca XIX wieku. Były to reakcje w układach heterogenicznych, jak na przykład pierścienie Liesegang lub oscylacje prądu płynącego przez ogniwo galwaniczne. Wyjaśnienie tych zjawisk wymagało, aby układ był heterogeniczny i było w zgodzie z entropią Boltzmanna, według której spontaniczna organizacja jest niemożliwa. [2]

Pierwszy model teoretyczny został przedstawiony przez Alfreda Lotka [3]. Przez długi czas uważano, że nie mogą one przedstawiać rzeczywistych reakcji, ponieważ łamią II Z.T. według Boltzmanna. Jednak w 1921r. pokazano w reakcji Bray'a-Liebhafty'ego, że reakcje oscylacyjne w układach homogenicznych są możliwe. Jest to reakcja rokładu nadtlenu wodoru katalizowana jodanem (V). Jeszcze większy wpływ na rozwój termodynamiki nierównowagowej w kinetyce chemicznej były reakcje Bielousowa-Żabotyńskiego. Pierwszą reakcją z tej grupy została zaobserwowana w 1959 w mieszaninie bromianu (V) potasu, siarczanie (VI) ceru (IV), kwasu mallowego oraz kwasu cytrynowego w rozcieńczonym kwasie siarkowym (VI). Została ona odkryta

jako nieorganiczny analog cyklu Krebsa [4].

Innym zjawiskiem wyjaśnionym dzięki rozwojowi termodynamiki nierównowagowej jest życie i ewolucja. Niepoprawne użycie II Z.T. może doprowadzić do wniosku, że powstanie złożonej struktury z chaosu powinno być niemożliwe. Wyjaśnienie takie błędnie wykorzystuje to prawo ignorując fakt, że układy biologiczne jak i cała Ziemia nie są układami izolowanymi.

1.1 Generacja entropii

Wszystkie procesy rzeczywiste podlegają drugiej zasadzie termodynamiki, która określa różniczkową zmianę entropii dS , w danych procesie nierównością

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

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.

Druga zasada termodynamiki dana wzorem (1.1) rozstrzyga czy dany proces jest możliwy. Aby dodać tej zasadzie ilościowy charakter wprowadza się pojęcie produkcji entropii. W przypadku układu zamkniętego, w którym przebiega proces rzeczywisty drugą zasadę termodynamiki zapiszemy następującą nierównością:

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

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

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

Z równania (1.1) lub (1.3) wynika, że w układach izolowanych

Z nierówności (1.1) lub (1.3) wynika, że różnicową zmianę entropii układu dS_{uk} możemy przedstawić jako sumę dwóch wkładów:

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

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

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

Składnik $d_i S$ nazywany jest produkcją entropii. Warto zaznaczyć, że dla układu izolowanego $d_e S = 0$, stąd $dS_{uk} = d_i S$. Natomiast 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:

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

gdzie symbolem dS_{ot} oznaczono różniczkową zmianę entropii otoczenia. Do nierówności (1.7) wykorzystamy pojęcia zmiany entropii wynikającej z wymiany ciepła pomiędzy układem i otoczeniem oraz produkcji entropii, która może pojawić się w układzie i otoczeniu. Z nierówności (1.7) otrzymujemy:

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

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

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

Warunek obejmuje 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 dodatkowo założenia:

$$d_i S_{uk} > 0$$

oraz

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

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 drugiej hipotezy termodynamiki nierównowagowej, nazywaną lokalnym sformuowaniem drugiej zasady termodynamiki. Lokalne sformułowanie drugiej zasady termodynamiki nie wyklucza 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 nadstatkiem zwiększa entropię w tym miejscu.

Zmianę entropii układu można zapisać jako wynikającą z przepływu ciepła oraz samorzutnej generacji entropii:

$$dS_{uk} = d_e S + d_i S_{uk}. \quad (1.10)$$

Dla układu zamkniętego: $d_e S = 0$, stąd wykorzystując (??):

$$dS_{uk} = d_i S_{uk}, \quad (1.11)$$

gdzie

dS_{uk} całkowita zmiana entropii układu

$d_e S = \frac{dQ}{T_{uk}}$ zmiana wynikająca z przepływu ciepła

$d_i S_{uk} \geq 0$ zmiana wynikająca z produkcji entropii

Dla każdego układu produkcja entropii jest dodatnia. Wynika z tego argumentu także, że jest to prawdziwe dla każdego podukładu należącego do danego układu niezależnie od jego wielkości. Zasada ta ma więc charakter lokalny.

1.2 Termodynamika liniowa i nieliniowa

W ogólności natężenie przepływów termodynamicznych jest dowolną funkcją bodźców termodynamicznych:

$$J = f(X)$$

Rozwinięcie w szereg Taylora tej funkcji wokół X_0 jest

$$J_i = J_i^{eq} + \sum_{j=1}^n \left[\frac{\partial J_i}{\partial X_j} (X_j - X_j^{eq}) \right] + \frac{1}{2!} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left[\frac{\partial^2 J_i}{\partial X_j \partial X_k} (X_j - X_j^{eq}) (X_k - X_k^{eq}) \right] + \dots, \quad (1.12)$$

gdzie:

J, J^{eq} natężenie przepływów termodynamicznych oraz to natężenie w stanie równowagi

X, X^{eq} bodziec termodynamiczny i bodziec w stanie równowagi

Wiadomo, że $J_i^{eq} = 0$ oraz $X_j^{eq} = 0$, ponieważ jest to stan równowagi.

W stanach zbliżonych do stanu równowagi można ograniczyć równanie (1.12) do następującego:

$$J_i = \sum_{j=1}^n \left[\frac{\partial J_i}{\partial X_j} X_j \right]. \quad (1.13)$$

Zapiszmy $\frac{\partial J_i}{\partial X_j}$ jako L_{ij}

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j. \quad (1.14)$$

Natężenie przepływu może zależeć tylko od bodźca sprzężonego jak w prawie Fouriera ($\mathbf{J}_q = -k \nabla T$), Ficka ($\mathbf{J}_C = -D \nabla C$), są to wtedy procesy proste [2]. Mogą one też zależeć od innych bodźców, przykładowo efekt Seebecka oraz Peltiera:

$$\mathbf{Q} = L_{qq} \Delta T + L_{qI} \Delta \phi \quad (1.15)$$

$$\mathbf{I} = L_{Iq} \Delta T + L_{II} \Delta \phi \quad (1.16)$$

[5] 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. Jednak w chemii termodynamika liniowa nie opisuje dobrze szybkości zachodzenia reakcji chemicznych, których prędkość zazwyczaj zależy od wyższych potęg stężenia związków.

Termodynamika liniowa ma zastosowanie w większości przypadków technicznych, jednak nie są one w stanie opisać reakcji chemicznych, których szybkość zależy od wyższych niż 1 potęg stężenia składników.

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

$$\frac{\partial L_{ij}}{\partial X_k} \neq 0, \quad \frac{\partial L_{ij}}{\partial J_k} \neq 0. \quad (1.17)$$

Równanie zostaje zachowane, ale ten zabieg powoduje, że teoria staje się nieliniowa.

Kolejne podejście zakłada, że w rozwinięciu (1.12) uwzględnia większą liczbę wyrazów, przy zachowaniu niezależności współczynników rozwinięcia. Postuluje się jednocześnie, aby spełnione były relacje przemienności:

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (1.18)$$

$$L_{ijk} = L_{jki} = L_{kij}. \quad (1.19)$$

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.

Po zaprzestaniu wymuszania nierównowagi układ dąży do stanu równowagi z minimalną zerową produkcją entropii. Przy utrzymaniu stałego bodźca termodynamicznego układ dąży do stanu stacjonarnego o minimalnej dodatniej produkcji entropii.

Rozwijając entropię S w szereg Taylora otrzymujemy:

$$S = S^\circ + (\delta S)^\circ + \frac{1}{2!} (\delta^2 S)^\circ + \dots \quad (1.20)$$

W stanie równowagi $(\delta S)^\circ = 0$. Ograniczając szereg do wyrazu drugiego rzędu mamy:

$$S - S^\circ = \frac{1}{2!} (\delta^2 S)^\circ \quad (1.21)$$

Ze względu na maksimum entropii w stanie równowagi: $(\delta^2 S)^\circ < 0$ Można powiązać tą zależność z generacją entropii:

$$\frac{\partial}{\partial t} (S - S^\circ) = \frac{1}{2!} (\delta^2 S)^\circ = \sum_{i=1}^n J_i X_i = \sigma \geq 0 \quad (1.22)$$

1.3 Szybkość reakcji

Reakcje chemiczne można podzielić na dwie kategorie. Są to reakcje homogeniczne, czyli takie zachodzące w jednej fazie, oraz reakcje heterogeniczne, czyli między związkami w różnych fazach i zachodzące 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 dla stałej objętości jako:

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}. \quad (1.23)$$

Jest to wielkość niezależna od konkretnego reagenta. Można tak zdefiniowaną szybkość reakcji powiązać z szybkością zmiany liczby postępu reakcji:

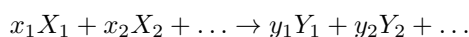
$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (1.24)$$

$$dc_i = \frac{dn_i}{V} \quad (1.25)$$

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad (1.26)$$

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}. \quad (1.27)$$

Dla reakcji chemicznej w postaci ogólnej



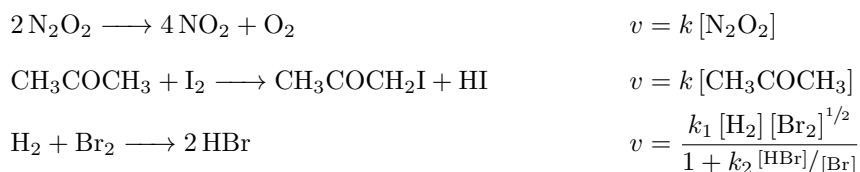
szybkość ta ma ogólną postać:

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

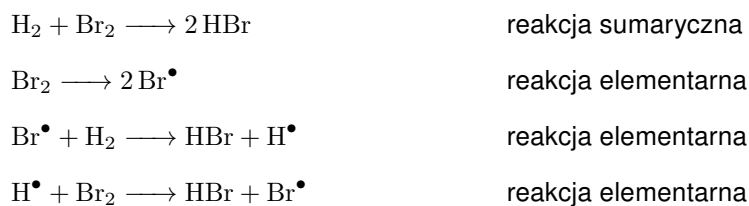
Odpowiednie wzory są wyznaczone empirycznie i znacząca część z nich okazuje się mieć prostszą formę tej zależności:

$$v = k x_1^{\alpha_1} x_2^{\alpha_2} \dots y_1^{\beta_1} y_2^{\beta_2} \dots \quad (1.28)$$

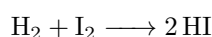
Przykładowe reakcje i ich szybkości reakcji:



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



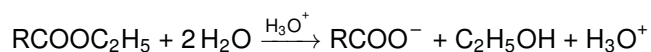
Jednak analogiczna reakcja syntezy jodowodoru przebiega w sposób bezpośredni:



co oznacza, że każdą reakcję należy rozpatrywać osobno i nie ma jednego uniwersalnego schematu. [6]

1.4 Kataliza i autokataliza

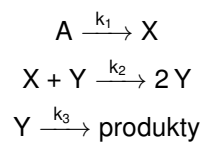
Według równania (1.28) szybkość reakcji można zmienić przez zmianę stężenia reagentów lub zmianę stałej szybkości reakcji. Katalizatorami nazywamy związki zwiększające tą stałą, natomiast związki zmniejszające katalizatorem ujemnym lub inhibitorem. Nie występują one w reakcji sumarycznej, ale występują 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 jest jednocześnie katalizatorem. Przykładem takiej reakcji jest hydroliza estrów w środowisku kwasowym: [6]



2 praca własna

2.1 modele

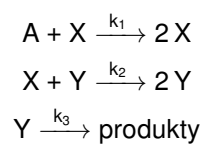
2.1.1 lotka



$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - k_2[X][Y] \quad (2.1)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2[X][Y] - k_3[Y] \quad (2.2)$$

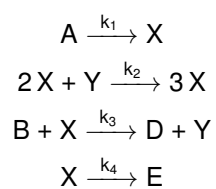
2.1.2 lotka-volterra



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

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2[X][Y] - k_3[Y] \quad (2.4)$$

2.1.3 bruskelator



$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] + k_2[X]^2[Y] - k_3[B][X] - k_4[X] \quad (2.5)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = -k_2[X]^2[Y] + k_3[B][X] \quad (2.6)$$

2.2 stabilność rozwiązań

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

$$k_1[A] - k_2[X]_{st}[Y]_{st} = 0 \quad (2.7)$$

$$k_2[X]_{st}[Y]_{st} - k_3[Y]_{st} = 0 \quad (2.8)$$

Rozwiązując ten układ równań otrzymujemy

$$[X]_{st} = \frac{k_3}{k_2} \quad (2.9)$$

$$[Y]_{st} = \frac{k_1[A]}{k_3} \quad (2.10)$$

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:

$$\frac{dx}{d\tau} = a - axy \quad (2.11)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = xy - y \quad (2.12)$$

Analogicznie dla modelu Lotki-Volterra:

$$x = \frac{[X]}{[X]_{st}} \quad [X]_{st} = \frac{k_3}{k_2} \quad y = \frac{[Y]}{[Y]_{st}} \quad [Y]_{st} = \frac{k_1[A]}{k_2} \quad \tau = k_3 t \quad a = \frac{k_1[A]}{k_3} \quad (2.13)$$

$$\frac{dx}{d\tau} = ax - axy \quad (2.14)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = xy - y \quad (2.15)$$

oraz modelu bruskelator:

$$x = \frac{[X]}{[X]_{st}} \quad [X]_{st} = \frac{k_1[A]}{k_4} \quad y = \frac{[Y]}{[Y]_{st}} \quad [Y]_{st} = \frac{k_3 k_4 [B]}{k_1 k_2 [A]} \quad \tau = k_4 t \quad a = \frac{k_3 [B]}{k_4} \quad b = \frac{k_1^2 k_2 [A]^2}{k_4^3} \quad (2.16)$$

$$\frac{dx}{d\tau} = 1 + ax^2 y - ax - x \quad (2.17)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = -bx^2 y + bx \quad (2.18)$$

Tak przygotowane równania mają stan stacjonarny w $x = y = 1$, co wynika z definicji. Zostaną one wykorzystane do numerycznego rozwiązania równań, ale na potrzeby analizy wprowadzam podstawienie

$$\gamma = x - 1$$

$$\vartheta = y - 1$$

Co przesuwa stan stacjonarny do $\gamma = \vartheta = 0$. Otrzymujemy dla modelu Lotki:

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = -a\gamma\vartheta - a\gamma - a\vartheta \quad (2.19)$$

$$\frac{d\vartheta}{d\tau} = \gamma\vartheta + \gamma \quad (2.20)$$

Dla modelu Lotki-Volterra:

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

$$\frac{d\vartheta}{d\tau} = \gamma\vartheta + \gamma \quad (2.22)$$

Dla modelu brusselator:

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = a\gamma^2\vartheta + a\gamma^2 + 2a\gamma\vartheta + a\gamma + a\vartheta - \gamma \quad (2.23)$$

$$\frac{d\vartheta}{d\tau} = -b\gamma^2\vartheta - b\gamma^2 - 2b\gamma\vartheta - b\gamma - b\vartheta \quad (2.24)$$

Istnienie punktu stacjonarnego nie oznacza, że jest on atraktorem. Badanie charakteru punktu stacjonarnego układu równań różniczkowych nieliniowych jest trudne, ale można wprowadzić pewne uproszczenie i zlinearyzować ten układ. Oznacza to rozwinięcie funkcji po prawej stronie równań w szereg Taylora i ograniczenie go do elementu liniowego. 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:

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = -a\gamma - a\vartheta \quad (2.25)$$

$$\frac{d\vartheta}{d\tau} = \gamma \quad (2.26)$$

Dla modelu Lotki-Volterra:

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = -a\vartheta \quad (2.27)$$

$$\frac{d\vartheta}{d\tau} = \gamma \quad (2.28)$$

Dla modelu brusselator:

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = (a-1)\gamma + a\vartheta \quad (2.29)$$

$$\frac{d\vartheta}{d\tau} = -b\gamma - b\vartheta \quad (2.30)$$

Można teraz badać stany stabilne metodami równań różniczkowych liniowych. Stabilność zależy od wartości własnych macierzy stałych. Dla modelu Lotki:

$$\det \begin{pmatrix} -a-\lambda & -a \\ 1 & -\lambda \end{pmatrix} = \lambda^2 + a\lambda + a = 0 \quad (2.31)$$

$$\lambda_1 + \lambda_2 = -a \quad (2.32)$$

$$\lambda_1\lambda_2 = a \quad (2.33)$$

Dla modelu Lotki-Volterra:

$$\det \begin{pmatrix} -\lambda & -a \\ 1 & -\lambda \end{pmatrix} = \lambda^2 + a = 0 \quad (2.34)$$

$$\lambda_1 + \lambda_2 = 0 \quad (2.35)$$

$$\lambda_1 \lambda_2 = a \quad (2.36)$$

Dla modelu brusselator:

$$\det \begin{pmatrix} a-1-\lambda & a \\ -b & -b-\lambda \end{pmatrix} = \lambda^2 + (-a+b+1)\lambda + b = 0 \quad (2.37)$$

$$\lambda_1 + \lambda_2 = a - b - 1 \quad (2.38)$$

$$\lambda_1 \lambda_2 = b \quad (2.39)$$

	$\lambda_1 + \lambda_2 < 0$	$\lambda_1 + \lambda_2 = 0$	$\lambda_1 + \lambda_2 > 0$
$\left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}\right)^2 < \lambda_1 \lambda_2$	$\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$ $\operatorname{Re}\{\lambda_1\} = \operatorname{Re}\{\lambda_2\} < 0$ $\lambda_1 = \bar{\lambda}_2$ Stabilne ognisko	$\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$ $\operatorname{Re}\{\lambda_1\} = \operatorname{Re}\{\lambda_2\} = 0$ $\lambda_1 = -\lambda_2$ Centrum	$\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$ $\operatorname{Re}\{\lambda_1\} = \operatorname{Re}\{\lambda_2\} > 0$ $\lambda_1 = \bar{\lambda}_2$ 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 1: Warunki stabilności

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

Tabela 2: Warunki dla modelu Lotki

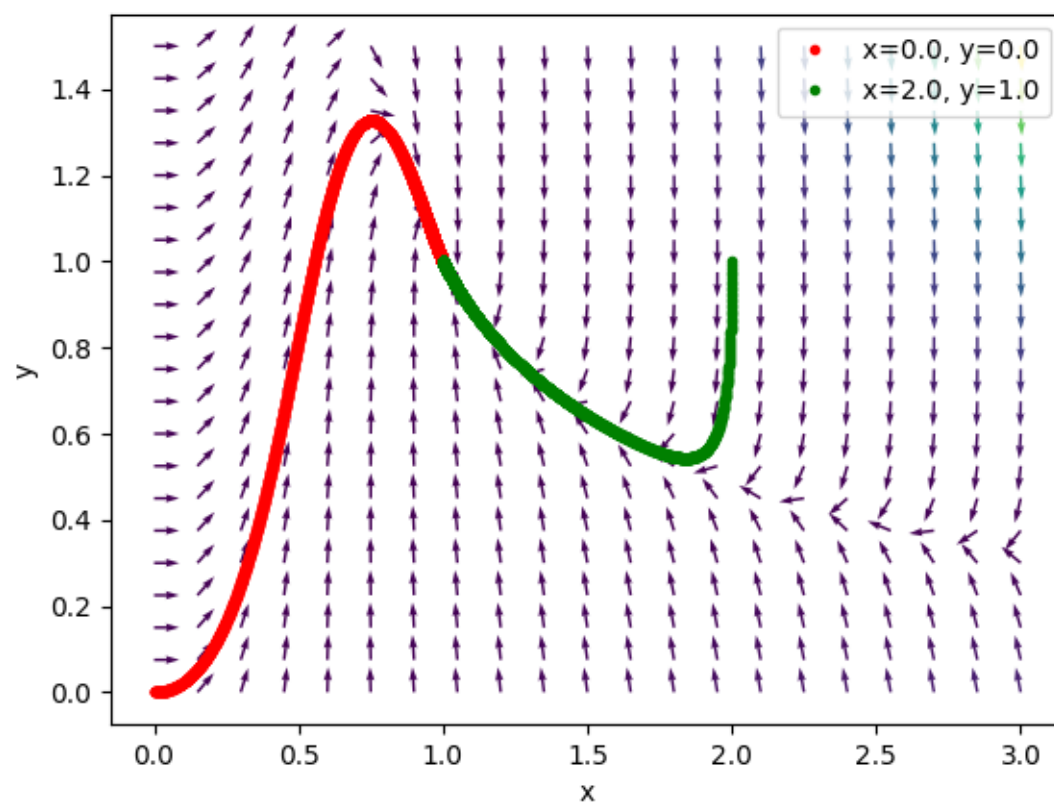
	$\lambda_1 + \lambda_2 < 0$	$\lambda_1 + \lambda_2 = 0$	$\lambda_1 + \lambda_2 > 0$
$\left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}\right)^2 < \lambda_1 \lambda_2$	-	$0 < a$	-
$0 < \lambda_1 \lambda_2 \leq \left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}\right)^2$	-		-
$\lambda_1 \lambda_2 = 0$	-	$a = 0$	-
$\lambda_1 \lambda_2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

Tabela 3: Warunki dla modelu Lotki-Volterra

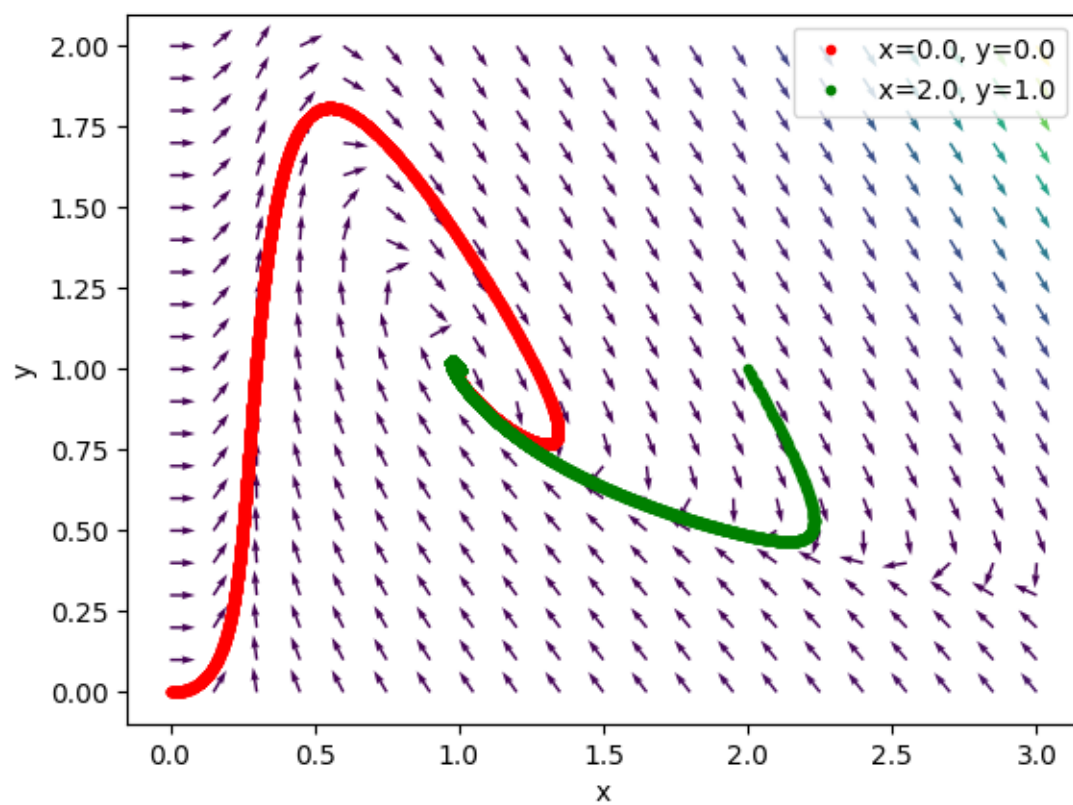
	$\lambda_1 + \lambda_2 < 0$	$\lambda_1 + \lambda_2 = 0$	$\lambda_1 + \lambda_2 > 0$
$\left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}\right)^2 < \lambda_1 \lambda_2$	$b + 1 - 2\sqrt{b} < a < b + 1$ $0 < b$	$a = b + 1$ $0 < b$	$b + 1 < a < b + 1 + 2\sqrt{b}$ $0 < b$
$0 < \lambda_1 \lambda_2 \leq \left(\frac{\lambda_1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

Tabela 4: Warunki dla modelu brusselator

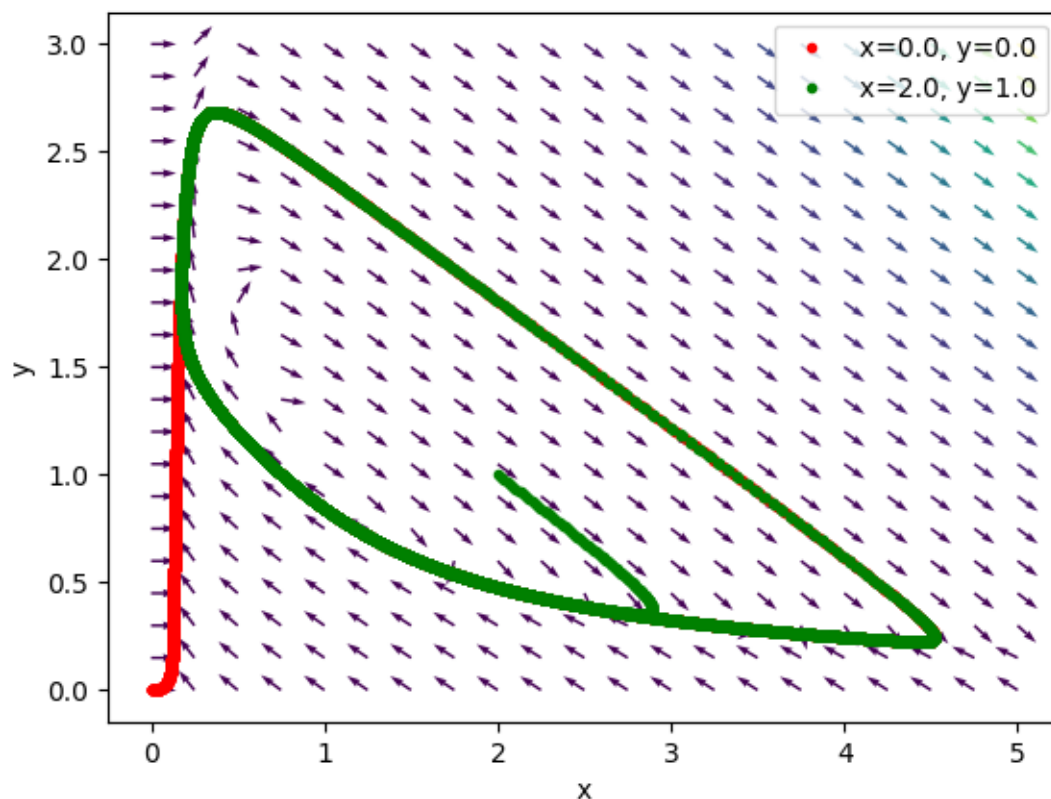
Przykładowe wykresy fazowe:



Rysunek 1: Stabilny węzeł



Rysunek 2: Stabilne ognisko



Rysunek 3: Niestabilne ognisko

Wykresy fazowe na rysunkach ?? oraz ?? zachowują się w sposób oczekiwany według poprzednich tabel, jednak na rysunku ?? zachodzi coś niespodziewanego. 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 ?? jest więc przejawem nieliniowości układu równań modelu bruskelator [2]. Istnieje na szczęście twierdzenie, które wyjaśnia to zjawisko, 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"[7]*

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.

Dla układu, którym jedynym źródłem entropii jest zachodząca reakcja chemiczna generacja entropii opisywana jest następującym równaniem de Dondera:

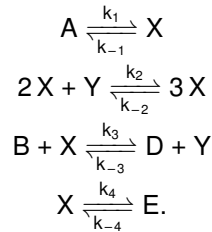
$$T d_i S = A d\xi \quad (2.40)$$

lub dla wielu reakcji w postaci bardziej uogólnionej:

$$T d_i S = \sum_r A_r d\xi_r. \quad (2.41)$$

W przypadku reakcji prostych, na przykład $X \longrightarrow Y$, nie jest możliwe zdefiniowanie powinowactwa chemicznego, ponieważ należy narzucić warunek $A = 0$ w stanie równowagi, a taki stan nie występuje w przypadku tego typu reakcji. Możliwe jest jedynie stwierdzenie, że skoro dana reakcja zachodzi, to $A_i > 0$ oraz $d\xi_i > 0$. Temperatura bezwzględna jest zawsze dodatnia, stąd $d_i S > 0$.

Uogólniona forma modelu bruskelator ma postać:



Reakcje w nim 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:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] + k_2[X]^2[Y] - k_3[B][X] - k_4[X] - k_{-1}[X] - k_{-2}[X]^3 + k_{-3}[D][Y] + k_{-4}[E] \quad (2.42)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = -k_2[X]^2[Y] + k_3[B][X] + k_{-2}[X]^3 - k_{-3}[D][Y] \quad (2.43)$$

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

$$\frac{d[X]_1}{dt} = k_1[A] + k_2[X]^2[Y] - k_3[B][X] - k_4[X] \quad (2.44)$$

$$\frac{d[Y]_1}{dt} = -k_2[X]^2[Y] + k_3[B][X] \quad (2.45)$$

$$\frac{d[X]_2}{dt} = -k_{-1}[X] - k_{-2}[X]^3 + k_{-3}[D][Y] + k_{-4}[E] \quad (2.46)$$

$$\frac{d[Y]_2}{dt} = +k_{-2}[X]^3 - k_{-3}[D][Y] \quad (2.47)$$

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

$$\frac{d[X]_{st,1}}{dt} = \frac{k_1[A]}{k_4}; \quad \frac{d[Y]_{st,1}}{dt} = \frac{k_3 k_4 [B]}{k_1 k_2 [A]} \quad (2.48)$$

$$\frac{d[X]_{st,2}}{dt} = \frac{k_{-4}[E]}{k_{-1}}; \quad \frac{d[Y]_{st,2}}{dt} = \frac{k_{-2} k_{-4}^3 [E]^3}{k_{-1}^3 k_{-3} [D]} \quad (2.49)$$

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 $[E]$:

$$[D] = \frac{k_1^4 k_2 k_{-2} [A]^4}{k_3 k_{-3} k_4^4 [B]} \quad (2.50)$$

$$[E] = \frac{k_1 k_{-1} [A]}{k_4 k_{-4}} \quad (2.51)$$

Wspólna wartość stężeń dla stanu stacjonarnego:

$$[X]_{st} = \frac{k_1 [A]}{k_4} \quad (2.52)$$

$$[Y]_{st} = \frac{k_3 k_4 [B]}{k_1 k_2 [A]} \quad (2.53)$$

Dla zwiększenia przejrzystości równań wprowadzam oznaczenia:

$$[X] = x[X]_{st} = x \frac{k_1 [A]}{k_4} \quad (2.54)$$

$$[Y] = y[Y]_{st} = y \frac{k_3 k_4 [B]}{k_1 k_2 [A]} \quad (2.55)$$

$$\tau = k_4 t \quad (2.56)$$

$$a = \frac{k_3 [B]}{k_4} \quad (2.57)$$

$$b = \frac{k_1^2 k_2 [A]^2}{k_4^3} \quad (2.58)$$

$$c = \frac{k_{-1}}{k_4} \quad (2.59)$$

$$d = \frac{k_1^4 k_2 k_{-2} [A]^4}{k_3 k_4^5 [B]} \quad (2.60)$$

Równania różniczkowe mają wtedy postać

$$\frac{dx}{d\tau} = 1 + ax^2y - ax - x - cx - bc^3 + by + c \quad (2.61)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = -bx^2y + bx + dx^3 - dy, \quad (2.62)$$

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

$$\gamma = x - 1$$

$$\vartheta = y - 1$$

i linearyzacji otrzymujemy:

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = (a - c - 3b - 1)\gamma + (a + b)\vartheta \quad (2.63)$$

$$\frac{d\vartheta}{d\tau} = (-b + 3d)\gamma + (-b - d)\vartheta \quad (2.64)$$

Równanie charakterystyczne:

$$\lambda^2 - (a - c - 4b - d - 1)\lambda + (-4ad + bc + cd + 4b^2 + b + d) \quad (2.65)$$

Powinowactwo chemiczne w stanie równowagi każdego z równań z osobna wynosi $A = 0$ [6]. W ogólnej postaci ma ono postać:

$$A = A_0 - RT \ln \left(\prod_i c_i^{\nu_i} \right), \quad (2.66)$$

gdzie R to uniwersalna stała gazowa, T - temperatura bezwzględna, c_i - stężenie i -tego składnika, a ν_i to współczynnik stechiometryczny reagenta i (dodatni dla produktów po prawej stronie, ujemny dla substratów po lewej). RT jest jedynie stałą i na potrzeby symulacji przyjąłem $RT = 1$. Otrzymujemy dla każdej z reakcji odpowiednio:

$$1 : \ln \left(\frac{1}{cx} \right) \quad (2.67)$$

$$2 : \ln \left(\frac{by}{dx} \right) \quad (2.68)$$

$$3 : \ln \left(\frac{bx}{dy} \right) \quad (2.69)$$

$$4 : \ln \left(\frac{x}{c} \right). \quad (2.70)$$

Liczba postępu reakcji wyrażona jest równością:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (2.71)$$

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

$$\frac{d\xi_1}{d\tau} = [X]_{st}(1 - cx) \quad (2.72)$$

$$\frac{d\xi_2}{d\tau} = [X]_{st}(ax^2y - \frac{ad}{b}x^3) \quad (2.73)$$

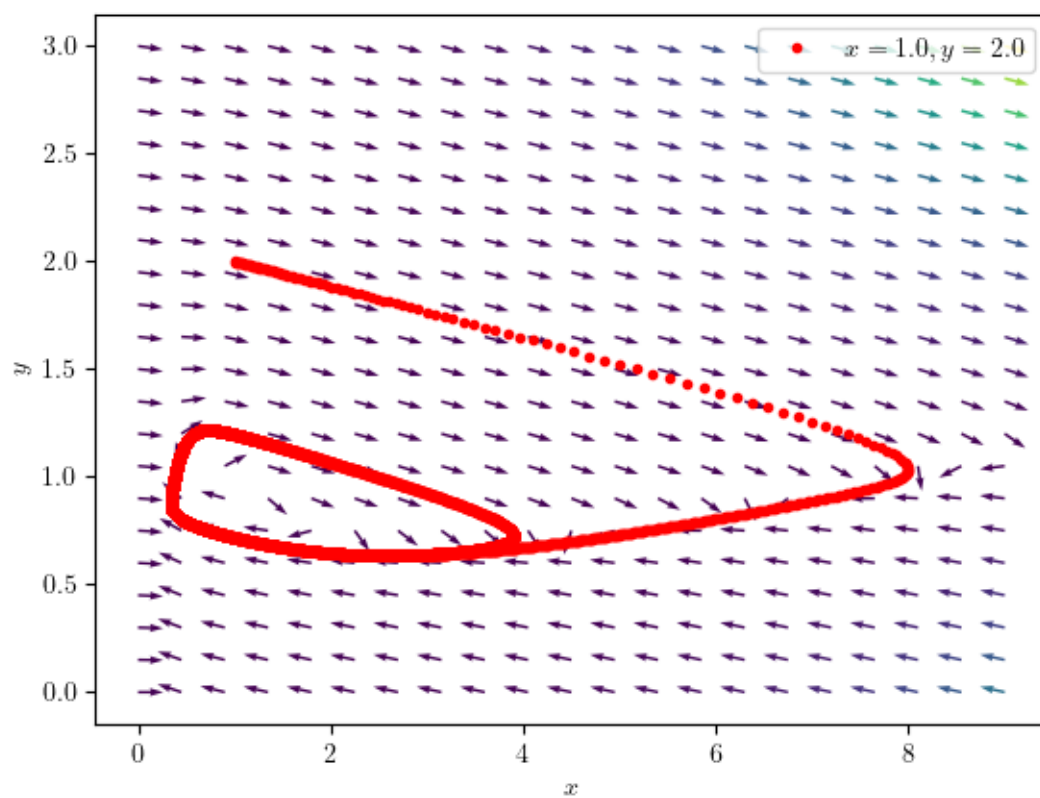
$$\frac{d\xi_3}{d\tau} = [X]_{st}(ac - \frac{ad}{b}y) \quad (2.74)$$

$$\frac{d\xi_4}{d\tau} = [X]_{st}(x - c). \quad (2.75)$$

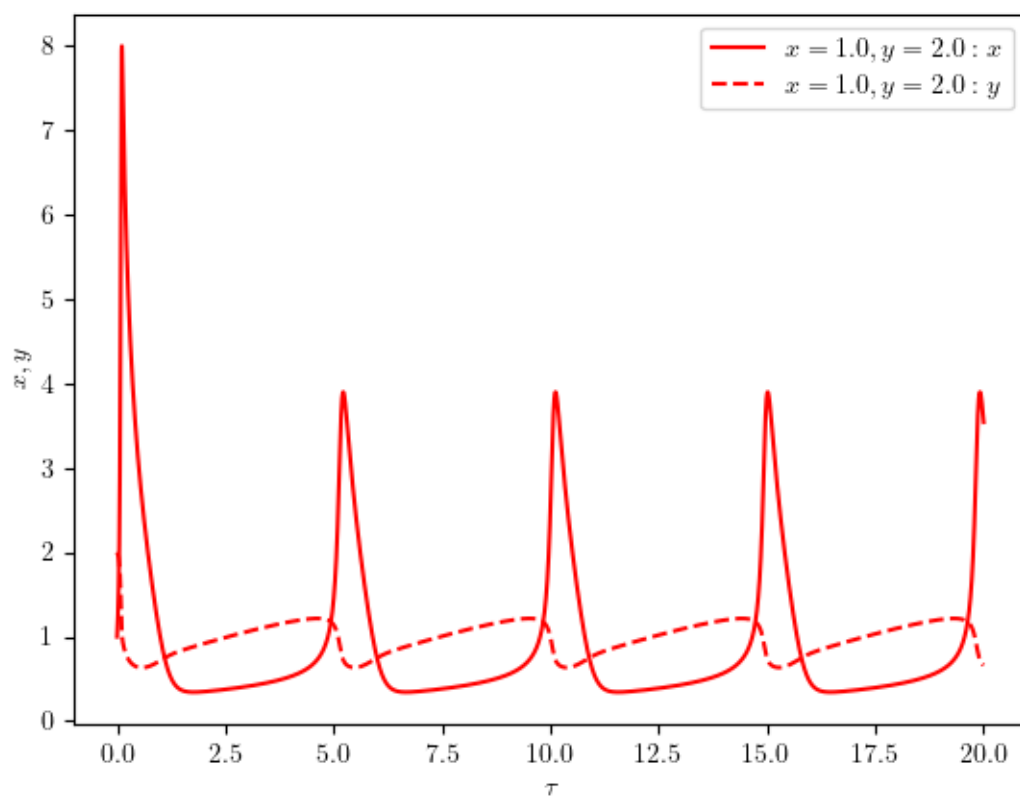
$[X]_{st}$ można oczywiście przyjąć, że jest równe $[X]_{st} = 1$. Z prawa de Dondera $Td_iS = \sum_r A_r \xi_r$ przyjmując $T = 1$ otrzymujemy

$$\frac{d_iS}{d\tau} = \ln \left(\frac{1}{cx} \right) (1 - cx) + \ln \left(\frac{by}{dx} \right) (ax^2y - \frac{ad}{b}x^3) + \ln \left(\frac{bx}{dy} \right) (ac - \frac{ad}{b}y) + \ln \left(\frac{x}{c} \right) (x - c) \quad (2.76)$$

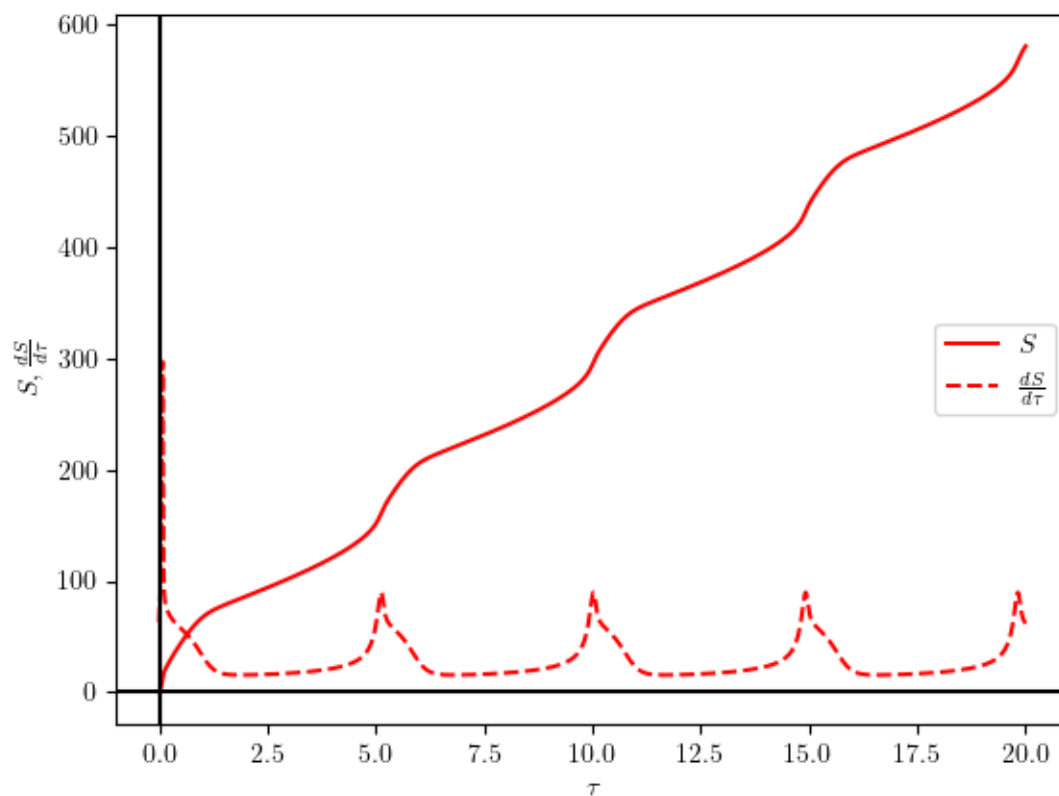
Wykresy otrzymane z przeprowadzonej symulacji dla kroku symulacji $h = d\tau = 0,001$ oraz warunków początkowych $x = 1, y = 2$:



Rysunek 4: Wykres fazowy dla $a=9$, $b=1$, $c=1$, $d=0,1$



Rysunek 5: Zależność wielkości x oraz y od τ



Rysunek 6: Zależność wielkości S oraz $\frac{dS}{d\tau}$ od τ

2.3 metody różniczkowe

Układ równań liniowych pierwszego rzędu o stałych współczynnikach ma w ogólności rozwiązanie analityczne [7]

$$\frac{dX(t)}{dt} = RX(t) \quad (2.77)$$

$$X(t) = \exp(Rt)X(0) \quad (2.78)$$

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

	Wzór	p	A_{p+1}
1	$y_{n+1} = y_n + hy'_n$	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	$\frac{251}{720}$
5	$y_{n+1} = y_{n-3} + \frac{4h}{3}(2y'_n - y'_{n-1} + 2y'_{n-2})$	4	$\frac{14}{45}$

Tabela 5: Schematy różnicowe

gdzie h jest krokiem czasowym, p to najwyższy wykładnik potęgi h^s , przy których współczynnik wynosi 0, a A_{p+1} jest współczynnikiem przy kolejnej potędze.

3 Sekcja 2

4 Sekcja 3

5 Sekcja 4

Wykaz literatury

- [1] Wiesław Pudlik. *Termodynamika*. 2020.
- [2] Marek Orlik. *Reakcje oscylacyjne. porządek i chaos*. 1996.
- [3] Alfred 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>.
- [4] Alexander Pechenkin. "B P Belousov and his reaction". W: *Journal of Bioscience* (2009).
- [5] Józef Ceynowa. *Zarys Liniowej Termodynamiki Nierównowagowej Układów Ciągłych i Membranowych*. 2008.
- [6] Zdzisław Ruziewicz Krzysztof Pigoń. *Chemia Fizyczna. Podstawy fenomenologiczne*. 2013.
- [7] Andrzej Palczewski. *Równania Różniczkowe Zwyczajne. Teoria i metody numeryczne z wykorzystaniem programu rachunków symbolicznych*. 2017.

Wykaz rysunków

Wykaz tabel

Dodatek A

$$du = T ds - p dV + \sum_i \mu_i dn_i; dV = 0 \quad (5.1)$$

$$ds = \frac{1}{T} du - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i \quad (5.2)$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \frac{dn_i}{dt} \quad (5.3)$$

$$\mathbf{J}_s = \frac{1}{T} \mathbf{J}_u - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \mathbf{J}_i \quad (5.4)$$

Równania ciągłości:

$$\frac{ds}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma \quad (5.5)$$

$$\frac{du}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_u \quad (5.6)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + \frac{dn_{i;reak}}{dt}; dn_{i;reak} = \sum_r \nu_{ir} d\xi_r \quad (5.7)$$

$$\frac{dn_i}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + \sum_r \nu_{ir} \frac{d\xi_r}{dt} \quad (5.8)$$

Podstawiając (5.4), (5.6) oraz (5.8) do (5.5) otrzymujemy:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \frac{dn_i}{dt} - \left[\mathbf{J}_u \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \frac{\mu_i}{T} - \frac{1}{T} \sum_r \sum_i \nu_{ir} \mu_i \frac{d\xi_r}{dt} \right] + \sigma \quad (5.9)$$

Wprowadzamy pojęcie powinowactwa chemicznego:

$$A_r = - \sum_i \nu_{ir} \mu_i \quad (5.10)$$

Równanie (5.9) przybiera postać:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{1}{T} \frac{du}{dt} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \frac{dn_i}{dt} - \left[\mathbf{J}_u \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) + \sum_r \frac{A_r}{T} \frac{d\xi_r}{dt} \right] + \sigma \quad (5.11)$$

Otrzymujemy z porównania tego wzoru z (5.3):

$$\sigma = \mathbf{J}_u \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) + \sum_r \frac{A_r}{T} \frac{d\xi_r}{dt} \quad (5.12)$$

Z analogicznego wyprowadzenia dla entalpii i założenia stałego ciśnienia:

$$\sigma = \mathbf{J}_h \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) + \sum_r \frac{A_r}{T} \frac{d\xi_r}{dt} \quad (5.13)$$

Proces	Przepływ	Siła termodynamiczna
Transport energii	\mathbf{J}_u	$\nabla \left(\frac{1}{T} \right)$
Transport entalpii	\mathbf{J}_h	$\nabla \left(\frac{1}{T} \right)$
Dyfuzja	\mathbf{J}_i	$-\nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right)$
Reakcja chemiczna	$J_r = \frac{d\xi}{dt}$	$\frac{A}{T}$

6 Dodatek B

$$U = U(S, V, \xi) \quad (6.1)$$

$$H = H(S, p, \xi) \quad (6.2)$$

$$F = F(T, V, \xi) \quad (6.3)$$

$$G = G(T, p, \xi) \quad (6.4)$$

$$dU = T dS - p dV - A d\xi \quad (6.5)$$

$$dH = T dS + V dp - A d\xi \quad (6.6)$$

$$dF = -S dT - p dV - A d\xi \quad (6.7)$$

$$dG = -S dT + V dp - A d\xi \quad (6.8)$$

Pochodne cząstkowe:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,\xi} &= T & \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,\xi} &= -p & \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{S,V} &= -A \\ \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,\xi} &= T & \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,\xi} &= V & \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{S,p} &= -A \\ \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\xi} &= -S & \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,\xi} &= -p & \left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_{T,V} &= -A \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\xi} &= -S & \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,\xi} &= V & \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} &= -A \end{aligned}$$

U, H, F, G są funkcjami stanu, więc pochodne mieszane są sobie równe:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\xi} &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,\xi} & \left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{S,V} &= -\left(\frac{\partial A}{\partial S}\right)_{V,\xi} & \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{S,V} &= \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{S,\xi} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,\xi} &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,\xi} & \left(\frac{\partial T}{\partial \xi}\right)_{S,p} &= -\left(\frac{\partial A}{\partial S}\right)_{p,\xi} & \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{S,p} &= -\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{S,\xi} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\xi} &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\xi} & \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,\xi} & \left(\frac{\partial p}{\partial \xi}\right)_{T,V} &= \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,\xi} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,\xi} &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi} & \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p} &= \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p,\xi} & \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{T,p} &= -\left(\frac{\partial A}{\partial p}\right)_{T,\xi} \end{aligned}$$

Pochodne po temperaturze:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} &= C_{V,\xi} & \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\xi} &= \frac{C}{T} \\ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi} &= C_{p,\xi} & \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,\xi} &= \frac{C}{T} \\ \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,\xi} &= -S & \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,\xi} &= \Delta_r S_V \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,\xi} &= -S & \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{p,\xi} &= \Delta_r S_p \end{aligned}$$

$$A d\xi = T dS - dU - p dV \quad (6.9)$$

$$A d\xi = T dS - dH + V dp \quad (6.10)$$

Podstawiając do tego odpowiednio:

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi \\ dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi \end{aligned} \quad (6.11)$$

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi \\ dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\xi} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} d\xi \end{aligned} \quad (6.12)$$

otrzymujemy:

$$\begin{aligned} A d\xi &= \left[T \left(\frac{dS}{dT}\right)_{V,\xi} - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} \right] dT + \left[T \left(\frac{dS}{dV}\right)_{T,\xi} - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} - p \right] dV \\ &\quad + \left[T \left(\frac{dS}{d\xi}\right)_{T,V} - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} \right] d\xi \end{aligned} \quad (6.13)$$

$$\begin{aligned} A d\xi &= \left[T \left(\frac{dS}{dT}\right)_{p,\xi} - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi} \right] dT + \left[T \left(\frac{dS}{dp}\right)_{T,\xi} - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\xi} + V \right] dp \\ &\quad + \left[T \left(\frac{dS}{d\xi}\right)_{T,p} - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} \right] d\xi \end{aligned} \quad (6.14)$$

Wyrażenia przy każdej różniczce powinny być sobie równe:

$$T \left(\frac{dS}{dT}\right)_{V,\xi} - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} = 0 \quad (6.15)$$

$$T \left(\frac{dS}{dV}\right)_{T,\xi} - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} - p = 0 \quad (6.16)$$

$$A = T \left(\frac{dS}{d\xi}\right)_{T,V} - \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} \quad (6.17)$$

$$T \left(\frac{dS}{dT}\right)_{p,\xi} - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\xi} = 0 \quad (6.18)$$

$$T \left(\frac{dS}{dp}\right)_{T,\xi} - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\xi} + V = 0 \quad (6.19)$$

$$A = T \left(\frac{dS}{d\xi}\right)_{T,p} - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,p} \quad (6.20)$$

Stosując wzory wynikające z równych pochodnych mieszanych możemy to przekształcić do:

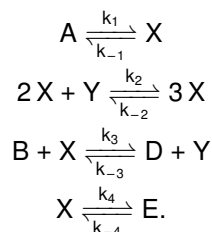
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\xi} \quad (6.21)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,\xi} = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\xi} \quad (6.22)$$

7 Dodatek C

8 Dodatek D

Uogólniona forma modelu bruskelator ma postać:



Reakcje w nim 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:

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] + k_2[X]^2[Y] - k_3[B][X] - k_4[X] - k_{-1}[X] - k_{-2}[X]^3 + k_{-3}[D][Y] + k_{-4}[E] \quad (8.1)$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = -k_2[X]^2[Y] + k_3[B][X] + k_{-2}[X]^3 - k_{-3}[D][Y] \quad (8.2)$$

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

$$\frac{d[X]_1}{dt} = k_1[A] + k_2[X]^2[Y] - k_3[B][X] - k_4[X] \quad (8.3)$$

$$\frac{d[Y]_1}{dt} = -k_2[X]^2[Y] + k_3[B][X] \quad (8.4)$$

$$\frac{d[X]_2}{dt} = -k_{-1}[X] - k_{-2}[X]^3 + k_{-3}[D][Y] + k_{-4}[E] \quad (8.5)$$

$$\frac{d[Y]_2}{dt} = +k_{-2}[X]^3 - k_{-3}[D][Y] \quad (8.6)$$

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

$$\frac{d[X]_{st,1}}{dt} = \frac{k_1[A]}{k_4}; \quad \frac{d[Y]_{st,1}}{dt} = \frac{k_3k_4[B]}{k_1k_2[A]} \quad (8.7)$$

$$\frac{d[X]_{st,2}}{dt} = \frac{k_{-4}[E]}{k_{-1}}; \quad \frac{d[Y]_{st,2}}{dt} = \frac{k_{-2}k_{-4}[E]^3}{k_{-1}^3k_{-3}[D]} \quad (8.8)$$

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 $[E]$:

$$[D] = \frac{k_1^4k_2k_{-2}[A]^4}{k_3k_{-3}k_4^4[B]} \quad (8.9)$$

$$[E] = \frac{k_1k_{-1}[A]}{k_4k_{-4}} \quad (8.10)$$

Wspólna wartość stężeń dla stanu stacjonarnego:

$$[X]_{st} = \frac{k_1[A]}{k_4} \quad (8.11)$$

$$[Y]_{st} = \frac{k_3 k_4 [B]}{k_1 k_2 [A]} \quad (8.12)$$

Dla zwiększenia przejrzystości równań wprowadzam oznaczenia:

$$[X] = x[X]_{st} = x \frac{k_1[A]}{k_4} \quad (8.13)$$

$$[Y] = y[Y]_{st} = y \frac{k_3 k_4 [B]}{k_1 k_2 [A]} \quad (8.14)$$

$$\tau = k_4 t \quad (8.15)$$

$$a = \frac{k_3 [B]}{k_4} \quad (8.16)$$

$$b = \frac{k_1^2 k_2 [A]^2}{k_4^3} \quad (8.17)$$

$$c = \frac{k_{-1}}{k_4} \quad (8.18)$$

$$d = \frac{k_1^4 k_2 k_{-2} [A]^4}{k_3 k_4^5 [B]} \quad (8.19)$$

Równania różniczkowe mają wtedy postać

$$\frac{dx}{d\tau} = 1 + ax^2y - ax - x - cx - bc^3 + by + c \quad (8.20)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = -bx^2y + bx + dx^3 - dy, \quad (8.21)$$

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

$$\gamma = x - 1$$

$$\vartheta = y - 1$$

i linearyzacji otrzymujemy:

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = (a - c - 3b - 1)\gamma + (a + b)\vartheta \quad (8.22)$$

$$\frac{d\vartheta}{d\tau} = (-b + 3d)\gamma + (-b - d)\vartheta \quad (8.23)$$

Równanie charakterystyczne:

$$\lambda^2 - (a - c - 4b - d - 1)\lambda + (-4ad + bc + cd + 4b^2 + b + d) \quad (8.24)$$

Powinowactwo chemiczne w stanie równowagi każdego z równań z osobna wynosi $A = 0$ [6]. W ogólnej postaci ma ono postać:

$$A = A_0 - RT \ln \left(\prod_i c_i^{\nu_i} \right), \quad (8.25)$$

gdzie R to uniwersalna stała gazowa, T - temperatura bezwzględna, c_i - stężenie i -tego składnika, a ν_i to współczynnik stechiometryczny reagenta i (dodatni dla produktów po prawej stronie,

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

$$1 : \ln\left(\frac{1}{cx}\right) \quad (8.26)$$

$$2 : \ln\left(\frac{by}{dx}\right) \quad (8.27)$$

$$3 : \ln\left(\frac{bx}{dy}\right) \quad (8.28)$$

$$4 : \ln\left(\frac{x}{c}\right). \quad (8.29)$$

Liczba postępu reakcji wyrażona jest równością:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i} \quad (8.30)$$

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:

$$\frac{d\xi_1}{d\tau} = [X]_{st}(1 - cx) \quad (8.31)$$

$$\frac{d\xi_2}{d\tau} = [X]_{st}\left(ax^2y - \frac{ad}{b}x^3\right) \quad (8.32)$$

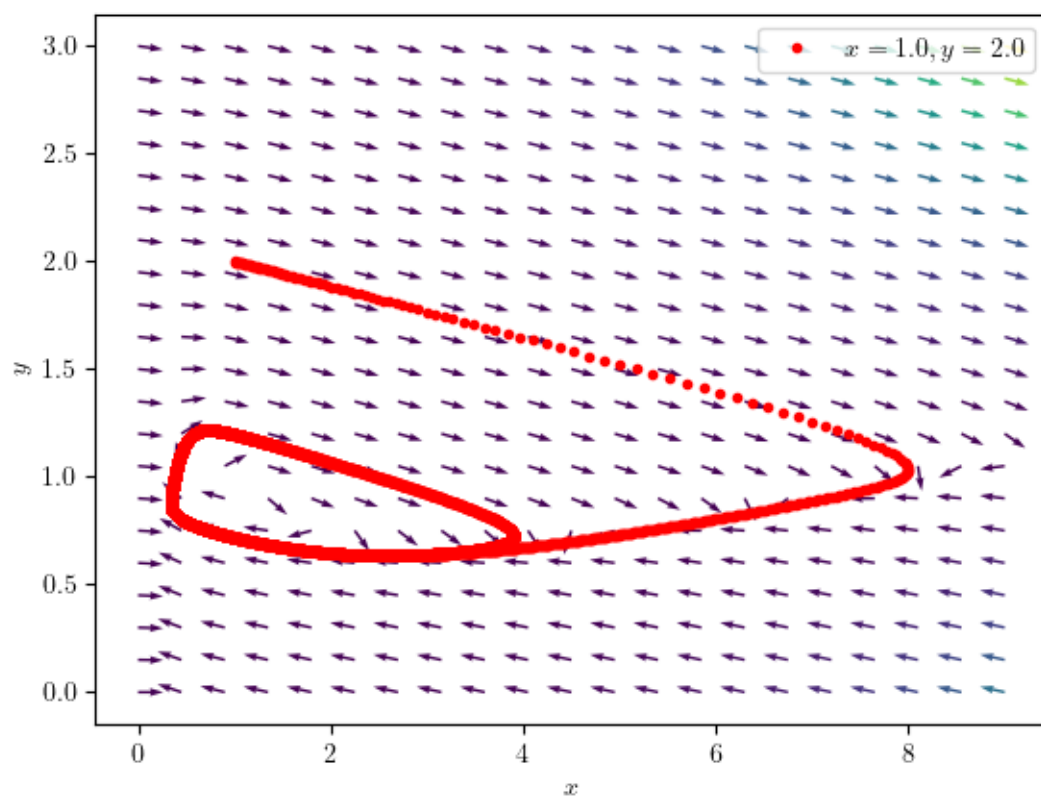
$$\frac{d\xi_3}{d\tau} = [X]_{st}\left(ac - \frac{ad}{b}y\right) \quad (8.33)$$

$$\frac{d\xi_4}{d\tau} = [X]_{st}(x - c). \quad (8.34)$$

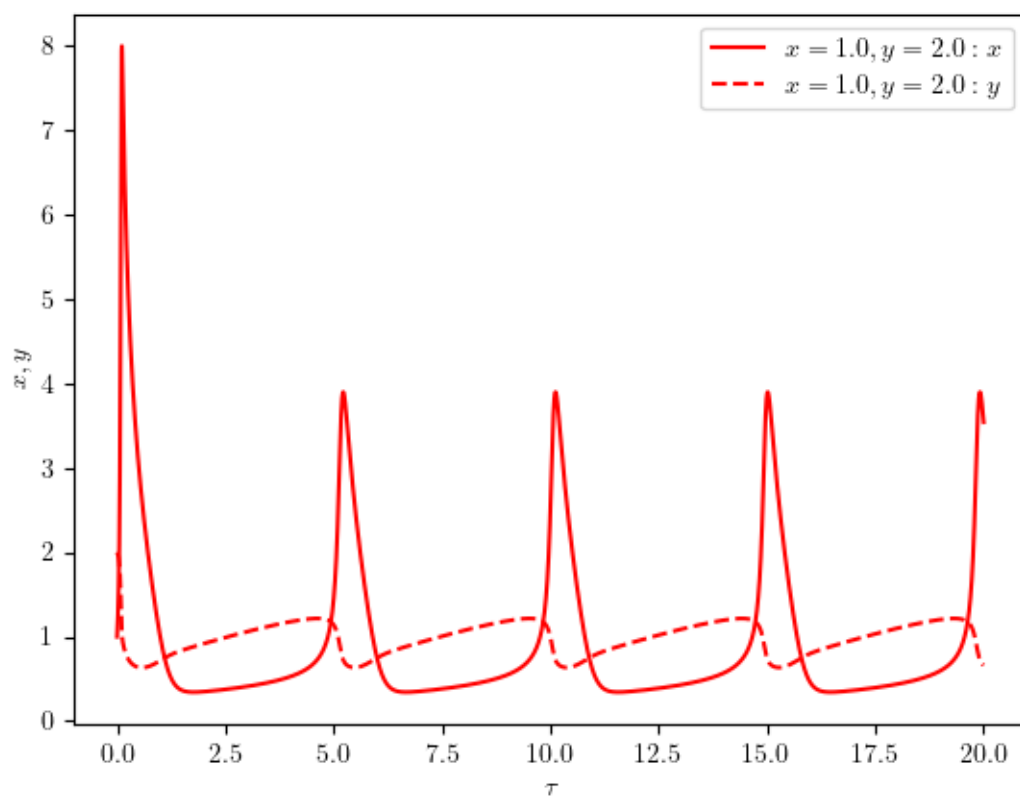
$[X]_{st}$ można oczywiście przyjąć, że jest równe $[X]_{st} = 1$. Z prawa de Dondera $Td_iS = \sum_r A_r \xi_r$ przyjmując $T = 1$ otrzymujemy

$$\frac{d_iS}{d\tau} = \ln\left(\frac{1}{cx}\right)(1 - cx) + \ln\left(\frac{by}{dx}\right)\left(ax^2y - \frac{ad}{b}x^3\right) + \ln\left(\frac{bx}{dy}\right)\left(ac - \frac{ad}{b}y\right) + \ln\left(\frac{x}{c}\right)(x - c) \quad (8.35)$$

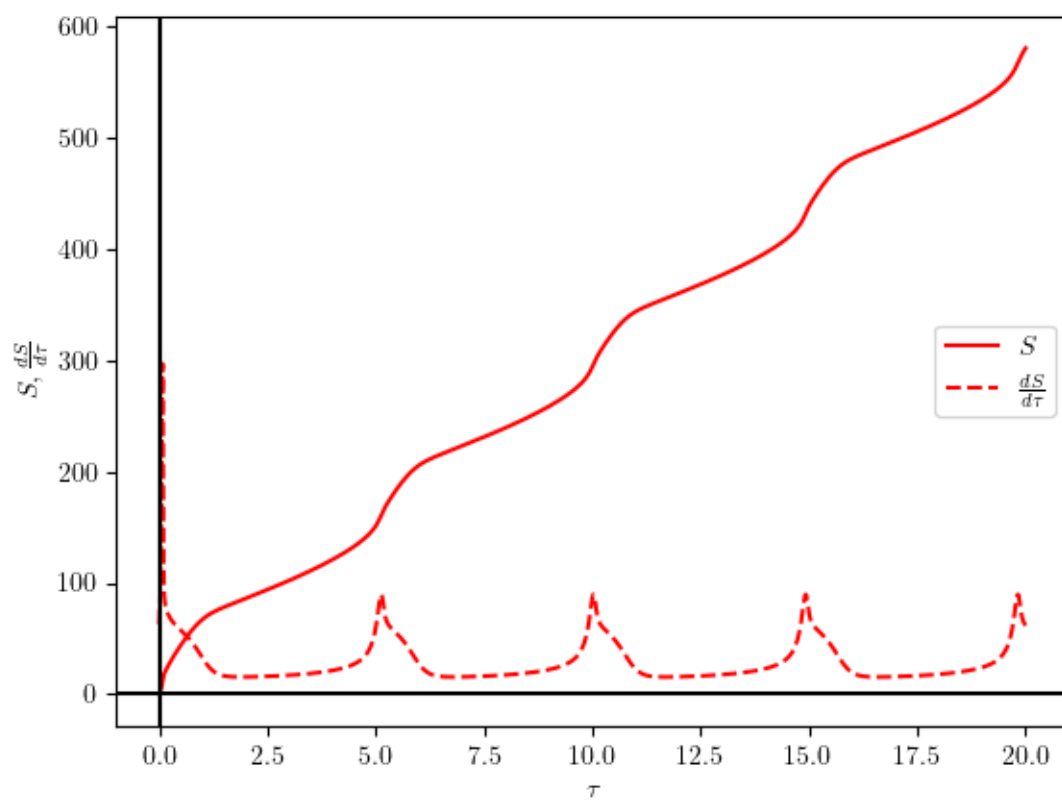
Wykresy otrzymane z przeprowadzonej symulacji dla kroku symulacji $h = d\tau = 0,001$ oraz warunku początkowego $x = 1, y = 2$:



Rysunek 7: Wykres fazowy dla $a=9$, $b=1$, $c=1$, $d=0,1$



Rysunek 8: Zależność wielkości x oraz y od τ



Rysunek 9: Zależność wielkości S oraz $\frac{dS}{d\tau}$ od τ

9 Dodatek E