

Opis wybranych układów fizykochemicznych w stanie nierównowagi termodynamicznej

Rafał Staroszczyk
promotor: dr Piotr Weber

Politechnika Gdańska

1 Teoria

- Produkcja entropii
- Mechanizm i szybkość reakcji chemicznej

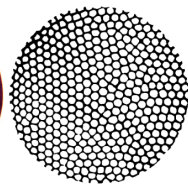
2 Modele reakcji chemicznych oscylacyjnych

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

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



(a) Reakcja
Biełousowa-
Żabotyńskiego



(b) Komórki
Bénarda

Produkcja entropii

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i \quad dS = d_e S + d_i S \geq 0$$

Podstawowe wzory

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

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

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

Równania ciągłości

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

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

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

Źródło produkcji entropii

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

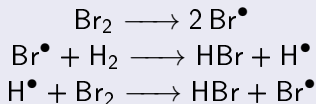
Mechanizm reakcji chemicznej

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

Równania różniczkowe

$$v = \frac{1}{V\nu_i} \frac{dn_i}{dt}$$
$$\frac{dc_i}{dt} = \sum_r \nu_{ir} v_r$$

Mechanizm reakcji



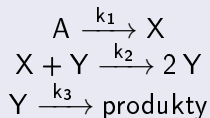
Szybkość reakcji

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

Model Lotki

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

Równania reakcji



Pełne równania różniczkowe

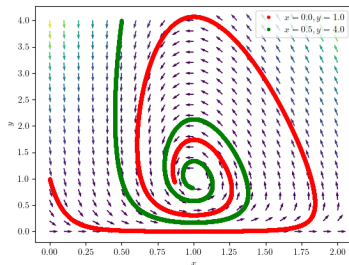
$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - k_2[X][Y]$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2[X][Y] - k_3[Y]$$

Uprozczone równania różniczkowe

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

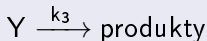
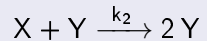
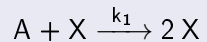
$$\frac{dy}{d\tau} = xy - y$$



Model Lotki-Volterra

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

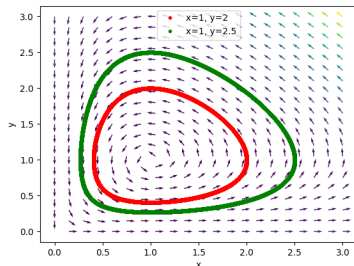
Równania reakcji



Pełne równania różniczkowe

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

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2[X][Y] - k_3[Y]$$



Uprozczone równania różniczkowe

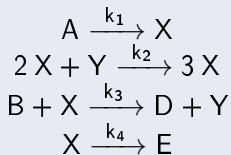
$$\frac{dx}{d\tau} = ax - axy$$

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

Model bruskelator

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

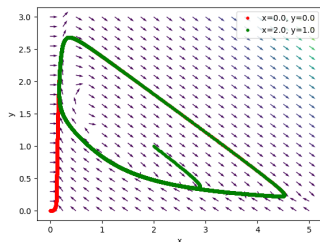
Równania reakcji



Pełne równania różniczkowe

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

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



Uprozczone równania różniczkowe

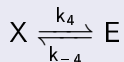
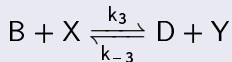
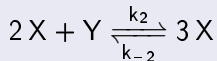
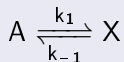
$$\frac{dx}{d\tau} = 1 + ax^2y - ax - x$$

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

Model bruskelator ogólny I

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

Równania reakcji

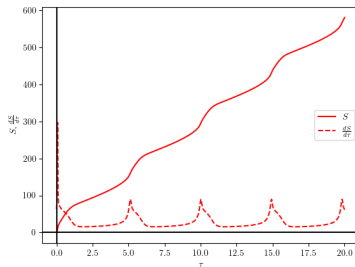
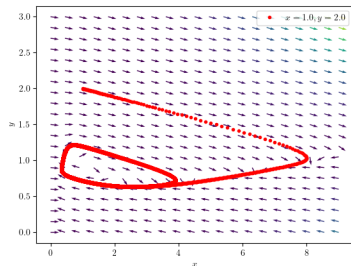


Pełne równania różniczkowe

$$\begin{aligned} \frac{d[X]}{dt} = & k_1[A] + k_2[X]^2[Y] - k_3[B][X] \\ & - k_4[X] - k_{-1}[X] - k_{-2}[X]^3 \\ & + k_{-3}[D][Y] + k_{-4}[E] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[Y]}{dt} = & -k_2[X]^2[Y] + k_3[B][X] \\ & + k_{-2}[X]^3 - k_{-3}[D][Y] \end{aligned}$$

Model bruskelator ogólny II



Produkcja entropii

$$\begin{aligned} \frac{d_i S}{d\tau} = & \ln\left(\frac{1}{cx}\right)(1 - cx) \\ & + \ln\left(\frac{by}{dx}\right)(ax^2y - \frac{ad}{b}x^3) \\ & + \ln\left(\frac{bx}{dy}\right)(ac - \frac{ad}{b}y) + \ln\left(\frac{x}{c}\right)(x - c) \end{aligned}$$

Uprozczone równania różniczkowe

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

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

W pracy wyprowadziłem ogólny wzór na źródło produkcji entropii oraz jego zastosowanie dla ogólnego modelu bruskelatora.

Przeprowadziłem analizę teoretyczną modeli oscylacyjnych reakcji chemicznych oraz zasymulowałem ich przebieg razem z produkcją entropii. Praca została napisana w środowisku \LaTeX , a symulacja w środowisku Python.

Dziękuję
za
uwagę

- [1] M. Orlik. *Reakcje oscylacyjne. porządek i chaos*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1996.
- [2] K. Pigoń i Z. Ruzewicz. *Chemia Fizyczna. Podstawy fenomenologiczne*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2013.
- [3] A. L. Kawczyński. *Reakcje Chemiczne od równowagi przez struktury dyssypatywne do chaosu*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1990.
- [4] A. Palczewski. *Równania Różniczkowe Zwyczajne. Teoria i metody numeryczne z wykorzystaniem programu rachunków symbolicznych*. Warszawa: WNT, 2017.
- [5] Z. Fortuna, B. Macukow i J. Wąsowski. *Metody Numeryczne*. Warszawa: WNT, 2017.
- [6] M. Orlik. "O siłach napędowych w przyrodzie - koncepcje, interpretacje i nieporozumienia". W: *Wiadomości chemiczne* [Z] 77, 1-2 (2023), s. 1–34. DOI: 10.53584/wiadchem.2023.1.1.