Opis wybranych układów fizykochemicznych w stanie nierównowagi termodynamicznej

Rafał Staroszczyk
promotor: dr Piotr Weber

Politechnika Gdańska

6 czerwca 2023

Spis treści

Cel pracy

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

Produkcja entropii

Źródło produkcji entropii

$$\sigma = \mathsf{J}_U \cdot \nabla\left(\frac{1}{T}\right) - \sum_i \mathsf{J}_i \cdot \nabla\left(\frac{\mu_i}{T}\right) + \sum_r \frac{A_r}{T}\frac{\mathrm{d}\xi_r}{\mathrm{d}t} \geq 0$$

Mechanizm reakcji chemicznej

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

Równania różniczkowe

$$\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = \nu v$$

Mechanizm reakcji

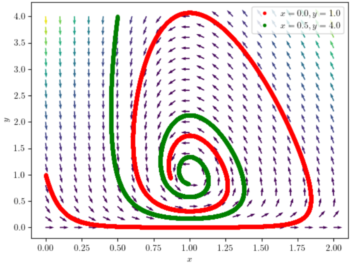
$$\mathrm{Br_2} \longrightarrow 2\,\mathrm{Br^\bullet}$$
$$\mathrm{Br^\bullet} + \mathrm{H_2} \longrightarrow \mathrm{HBr} + \mathrm{H^\bullet}$$
$$\mathrm{H^\bullet} + \mathrm{Br_2} \longrightarrow \mathrm{HBr} + \mathrm{Br^\bullet}$$

Szybkość reakcji

$$v_1 = k_1\,[\mathrm{Br_2}]$$
$$v_2 = k_2\,[\mathrm{Br^\bullet}]\,[\mathrm{H_2}]$$
$$v_3 = k_3\,[\mathrm{H^\bullet}]\,[\mathrm{Br_2}]$$

Model Lotki

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



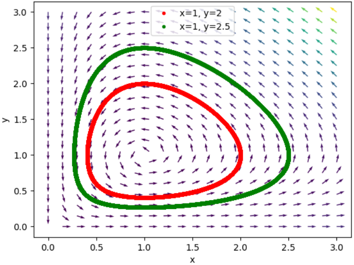
Równania reakcji

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{X}$$
$$\mathrm{X} + \mathrm{Y} \xrightarrow{k_2} 2\,\mathrm{Y}$$
$$\mathrm{Y} \xrightarrow{k_3} \text{produkty}$$

Równania różniczkowe

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\tau} = a - axy$$
$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\tau} = xy - y$$

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



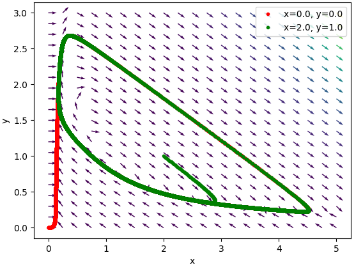
Równania reakcji

$$\mathrm{A} + \mathrm{X} \xrightarrow{k_1} 2\,\mathrm{X}$$
$$\mathrm{X} + \mathrm{Y} \xrightarrow{k_2} 2\,\mathrm{Y}$$
$$\mathrm{Y} \xrightarrow{k_3} \text{produkty}$$

Równania różniczkowe

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\tau} = ax - axy$$
$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\tau} = xy - y$$

Model bruskelator



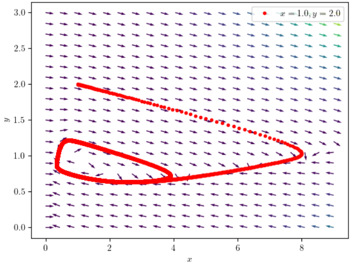
Równania reakcji

$$\mathrm{A} \xrightarrow{k_1} \mathrm{X}$$
$$2\,\mathrm{X} + \mathrm{Y} \xrightarrow{k_2} 3\,\mathrm{X}$$
$$\mathrm{B} + \mathrm{X} \xrightarrow{k_3} \mathrm{D} + \mathrm{Y}$$
$$\mathrm{X} \xrightarrow{k_4} \mathrm{E}$$

Równania różniczkowe

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

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



Równania reakcji

$$A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} X$$

$$2X + Y \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} 3X$$

$$B + X \underset{k_{-3}}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} D + Y$$

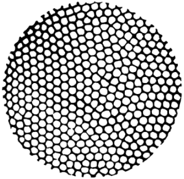
$$X \underset{k_{-4}}{\overset{k_4}{\rightleftharpoons}} E$$

Równania różniczkowe

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

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

(a) Reakcja Biełousowa-Żabotyńskiego



(b) Komórki Bénarda