

Streszczenie

Strona 3

Termodynamika równowagowa oparta jest na kilku wyidealizowanych założeniach. Są nimi 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].

Termodynamika równowagowa opisuje procesy, którym podlega dany układ, tak, jakby zachodziły w sposób kwazi-statyczny. To oznacza, że proces jest ciągiem stanów równowagi, a więc na każdym etapie procesu układ jest w równowadze termodynamicznej. W takim opisie nie sposób zdefiniować prędkości procesu, gdyż sam jego czas 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 liniowej, ponieważ są one typowe jedynie dla stanów nierównowagowych. W pracy zasy-mulowałem reakcje oscylacyjne, których mechanizm opisany jest modelami Lotki, Lotki-Volterra oraz bruskelator. Przeprowadzono teoretyczną analizę stabilności w stanach stacjonarnych oraz sprawdzono jej prawdziwość przy użyciu symulacji.

Abstract

Strona 4

Spis treści

Strona 5

Spis treści

1 Wstęp	6
1.1 Produkcja entropii	8
1.2 Termodynamika liniowa i nieliniowa	9
1.3 Szybkość reakcji	13
2 Praca własna	15
2.1 Metody rozwiązywania układów nieliniowych równań różniczkowych	16
2.2 Stabilność rozwiązań	18
2.3 Ogólny model bruskelator	27
3 Podsumowanie	32
Wykaz literatury	33
Wykaz rysunków	34
Wykaz tabel	35
Dodatek A	36
Dodatek B	36
4 Kod	37

1 Wstęp

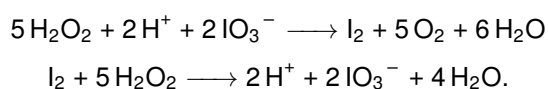
Oscylacyjne reakcje chemiczne są przykładem procesu samoorganizacji w układach z reakcją chemiczną. W trakcie przebiegu takiej reakcji możemy zaobserwować oscylacyjne zmiany stężenia niektórych reagentów pojawiających się w czasie jej przebiegu. Zwykle są to przejściowe związki chemiczne, które pojawiają 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.

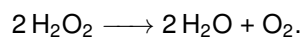
Wyjaśnienie tych oscylacji z punktu widzenia termodynamiki wymaga wyjścia poza termodynamikę równowagową. Termodynamika równowagowa zajmuje się procesami, w których ignoruje się upływ czasu, a przemiana jest kwazistatyczna. Oznacza to, że każdy stan pośredni można traktować jako stan równowagi termodynamicznej. 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 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.

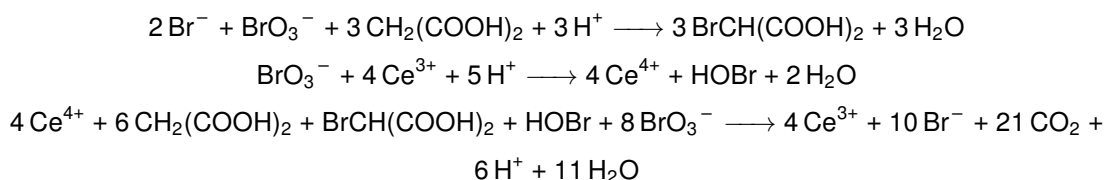
Pierwszy model teoretyczny został przedstawiony przez Alfreda Lotka [2]. W modelu tym zakłada się, że reakcje przebiegają w układzie homogenicznym. Przez długi czas uważano, że nie może on przedstawiać rzeczywistych reakcji, ponieważ ówczesnie interpretowano, że łamią II Zasadę Termodynamiki. Jednak 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). Zachodzą reakcje oscylacyjne z naprzemienną dominacją dwóch procesów [3]:



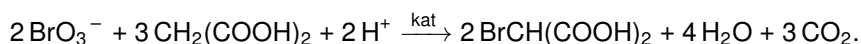
Oznacza to między innymi, że będziemy obserwować oscylacyjne zmiany stężenia I_2 oraz szybkości wydzielania O_2 , gdyż w pierwszej reakcji następuje produkcja I_2 , a w drugiej następuje jego zużycie. Reakcja sumaryczna w tej przemianie ma postać:



Jeszcze większy wpływ na rozwój termodynamiki nierównowagowej w opisie przemian chemicznych były reakcje Bielousowa-Żabotyńskiego. Pierwszą reakcją z tej grupy została zaobserwowana w 1959 w wodnym roztworze bromianu (V) potasu, siarczanie (VI) ceru (IV), kwasu malonowego lub kwasu cytrynowego z dodatkiem rozcieńczonego kwasu siarkowego (VI). Reakcje te są dużo bardziej złożone i w uproszczonej formie mają postać [3]:



W reakcji tej obserwujemy, że stężenia Br^- zmieniają się oscylacyjnie. Równocześnie stężenia Ce^{3+} oraz Ce^{4+} też podlegają oscylacjom. Reakcja sumaryczna ma postać:



W późniejszym okresie znaleziono również inne reagenty, dla których zachodzi reakcja analogowa. Powszechnym takim zamiennikiem jest $Fe(o\text{-phen})_3^{2+}$ w miejsce jonów Ce^{3+} . Zmienia to kolory występujące w reakcji z bezbarwnego i żółtego na pomarańczony i niebieski [3].

Odkrycie reakcji oscylacyjnych przyczyniło się do rozwoju termodynamiki nierównowagowej, a w konsekwencji do użycia jej aparatu teoretycznego do opisu procesów życiowych. Reakcja Bielousowa-Żabotyńskiego traktowana jest czasem jako analog cyklu Krebsa występującego, będącego głównym źródłem energii organizmów tlenowych. Analogia ta dotyczy systemu reakcji, w których występuje pętla, to oznacza, że produkt pierwszej reakcji jest substratem kolejnej, aż do osiągnięcia produktu, który jest substratem tej pierwszej. [4].

Niepoprawne interpretacja II Z.T. może doprowadzić do wniosku, że powstanie złożonej struktury 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 układy biologiczne. Wyjaśnienie takie błędnie wykorzystuje tę zasadę ignorując fakt, że układy biologiczne jak i cała Ziemia nie są układami izolowanymi.

1.1 Produkcja entropii

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

Aby nadać tej zasadzie ilościowy charakter, w której zastąpimy nierówność, 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, 5]:

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

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

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

Z nierówności (1.3) lub (1.4) 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 $d_e S = \frac{\delta Q}{T}$, stanowi wkład do dS_{uk} wynikający tylko z wymiany ciepła Q , $d_i S$ 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 (1.8)

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

Warunek 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 punkty 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 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 nadstatkiem zwiększa entropię w tym miejscu [3, 5].

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. Z tym drugim procesem związane jest zmniejszenie entropii. Wytwarzanie entropii związane z przepływem ciepła większe niż jej spadek związany z wytworzeniem niejednorodności.

1.2 Termodynamika liniowa i nieliniowa

Wprowadza się wielkość zwaną źródłem entropii σ , która oznacza produkcję entropii w jednostce czasu i objętości

$$\frac{\partial_i S}{\partial t} = \iiint_V \sigma dV. \quad (1.10)$$

W poprzednim podrozdziale opisaliśmy zmiany entropii układu, które dokonuje się w trakcie procesu samorzutnego. Jeżeli zmiany te odniesiemy do bardzo krótkiego przedziału czasu dt ,

wówczas szybkość zmiany entropii dana będzie za pomocą równania:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_i S}{dt} + \frac{d_e S}{dt}, \quad (1.11)$$

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:

$$\frac{d_i S}{dt} = \iiint_V \sigma dV, \quad (1.12)$$

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.

Wymianę entropii z otoczeniem opisuje wektor przepływu entropii 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:

$$\frac{dS}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma. \quad (1.13)$$

Wyprowadzenie wzoru na źródło entropii:

$$dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dn_i; dV = 0 \quad (1.14)$$

Przekształcając równanie (1.14) otrzymujemy:

$$dS = \frac{1}{T} dU - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i. \quad (1.15)$$

Różniczkowa zmiana (1.15) na przyrost czasu dt oraz infitezymalnej powierzchni komórki da ma postać:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dt} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \frac{dn_i}{dt} \quad (1.16)$$

$$\mathbf{J}_s = \frac{1}{T} \mathbf{J}_U - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \mathbf{J}_i \quad (1.17)$$

Równania ciągłości dla entropii:

$$\frac{dS}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_s + \sigma, \quad (1.18)$$

energii wewnętrznej:

$$\frac{dU}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_U \quad (1.19)$$

oraz materii:

$$\frac{dn_i}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + \frac{dn_{i;reak}}{dt}. \quad (1.20)$$

Podstawiając $dn_{i;reak} = \sum_r \nu_{ir} d\xi_r$ do równania (1.20) otrzymujemy:

$$\frac{dn_i}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{J}_i + \sum_r \nu_{ir} \frac{d\xi_r}{dt}. \quad (1.21)$$

Podstawiając (1.17), (1.19) oraz (1.21) do (1.18) otrzymujemy:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dt} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \frac{dn_i}{dt} - \left[\mathbf{J}_U \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \frac{\mu_i}{T} - \frac{1}{T} \sum_r \sum_i \nu_{ir} \mu_i \frac{d\xi_r}{dt} \right] + \sigma \quad (1.22)$$

Wprowadzamy pojęcie powinowactwa chemicznego:

$$A_r = - \sum_i \nu_{ir} \mu_i \quad (1.23)$$

Równanie (1.22) przybiera postać:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dU}{dt} - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \frac{dn_i}{dt} - \left[\mathbf{J}_U \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) + \sum_r \frac{A_r}{T} \frac{d\xi_r}{dt} \right] + \sigma \quad (1.24)$$

Otrzymujemy z porównania tego wzoru z (1.16):

$$\sigma = \mathbf{J}_U \cdot \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \sum_i \mathbf{J}_i \cdot \nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) + \sum_r \frac{A_r}{T} \frac{d\xi_r}{dt} \quad (1.25)$$

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	$J_r = \frac{d\xi_r}{dt}$	$\frac{A_r}{T}$

Produkcja entropii jest wyrażona za pomocą sił termodynamicznych i przepływów w ogólności jako:

$$\sigma = \sum_i J_i X_i = \sum_i \sum_j^n L_{ij} X_i X_j. \quad (1.26)$$

W ogólności natężenie przepływów termodynamicznych jest dowolną funkcją bodźców termodynamicznych:

$$J = f(X)$$

Rozwinięcie w szereg Taylora tej funkcji wokół X_0 jest

$$J_i = J_i^{eq} + \sum_{j=1}^n \left[\frac{\partial J_i}{\partial X_j} (X_j - X_j^{eq}) \right] + \frac{1}{2!} \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \left[\frac{\partial^2 J_i}{\partial X_j \partial X_k} (X_j - X_j^{eq}) (X_k - X_k^{eq}) \right] + \dots, \quad (1.27)$$

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 (1.27) do następującego:

$$J_i = \sum_{j=1}^n \left[\frac{\partial J_i}{\partial X_j} X_j \right]. \quad (1.28)$$

Zasada symetrii Curie-Prigogine'a mówi, że przepływy i siły termodynamiczne muszą mieć taki sam charakter tensorowy, na przykład dyfuzja (wektorowy) i przepływ ciepła (wektorowy) jest dozwolony, jednak dyfuzja (wektorowy) oraz reakcja chemiczna (skalarny) jest niedozwolony. Zasada ta może być jednak złamana w przypadku procesów nieliniowych [3].

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

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j. \quad (1.29)$$

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 [3]. Mogą one też zależeć od innych bodźców, przykładowo efekt Seebecka oraz Peltiera: [6]

$$\begin{aligned} \mathbf{Q} &= L_{qq} \Delta T + L_{qI} \Delta \phi \\ \mathbf{I} &= L_{Iq} \Delta T + L_{II} \Delta \phi \end{aligned} \quad (1.30)$$

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

$$\frac{\partial L_{ij}}{\partial X_k} \neq 0, \quad \frac{\partial L_{ij}}{\partial J_k} \neq 0. \quad (1.31)$$

Równanie fenomenologiczne (1.28) zostaje zachowane, ale ten zabieg powoduje, że teoria staje się nieliniowa.

Kolejne podejście zakłada, że w rozwinięciu (1.27) uwzględnia większą liczbę wyrazów,

przy zachowaniu niezależności współczynników rozwinięcia. Postuluje się jednocześnie, aby spełnione były relacje przemienności:

$$\begin{aligned} L_{ij} &= L_{ji} \\ L_{ijk} &= L_{jki} = L_{kij}. \end{aligned} \quad (1.32)$$

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.

Zasada minimalnej produkcji entropii mówi, że dla danego układu stacjonarnego produkcja entropii ma wartość minimalną. W układzie równowagowym produkcja entropii jest równa 0. Po wprowadzeniu siły termodynamicznej układ zostaje wytrącony z równowagi. Po zaprzestaniu wymuszania nierównowagi układ dąży do stanu równowagi [3].

Rozwijając entropię S w szereg Taylora otrzymujemy:

$$S = S^\circ + (\delta S)^\circ + \frac{1}{2!} (\delta^2 S)^\circ + \dots \quad (1.33)$$

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

$$S - S^\circ = \frac{1}{2!} (\delta^2 S)^\circ \quad (1.34)$$

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

$$\frac{\partial}{\partial t} (S - S^\circ) = \frac{1}{2!} (\delta^2 S)^\circ = \sum_{i=1}^n J_i X_i = \sigma \geq 0 \quad (1.35)$$

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 opisanie, 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:

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt}. \quad (1.36)$$

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

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} \quad (1.37)$$

$$dc_i = \frac{dn_i}{V} \quad (1.38)$$

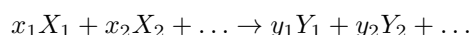
gdzie ν_i to współczynnik stechiometryczny (ujemny dla substratów, a dodatni dla produktów), c_i to stężenia molowe składników. Wprowadzamy oznaczenie:

$$d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}, \quad (1.39)$$

gdzie ξ to liczba postępu reakcji i jest niezależna od wyboru składnika. Wykorzystując tę zależność otrzymujemy:

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}, \quad (1.40)$$

Dla reakcji chemicznej w postaci ogólnej



szybkość ta ma ogólną postać:

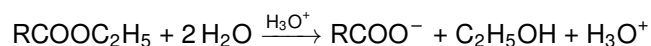
$$v = f(x_1, x_2, \dots, y_1, y_2, \dots).$$

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

$$v = kx_1^{\alpha_1}x_2^{\alpha_2}\dots y_1^{\beta_1}y_2^{\beta_2}\dots \quad (1.41)$$

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 36.

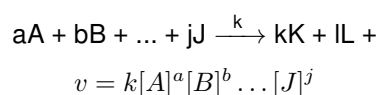
Według równania (1.41) szybkość reakcji można zmienić przez zmianę stężenia reagentów, które w niej uczestniczą lub zmianę stałej szybkości reakcji. Katalizatorami nazywamy związki zwiększające stałą reakcji sumarycznej, natomiast związki zmniejszające katalizatorem ujemnym lub inhibitorem. Mają one działanie selektywne, a więc zwiększają szybkość tylko dla pewnej z wielu możliwych reakcji chemicznych dla danych substratów. Reakcja katalizowana przebiega więc innym mechanizmem niż niekatalizowana. 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 (zachodząca 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: [5]



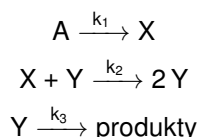
2 Praca własna

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. Jest on analizowany w postaci uproszczonej, jak i ogólnej z reakcjami odwracalnymi.

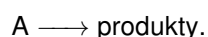
W opisie mechanizmów tych reakcji założono, że szybkości reakcji zależą jedynie od współczynników stechiometrycznych substratów, tj.:



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 ma postać:

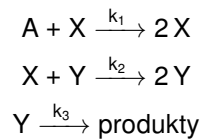


Szybkość zmiany stężeń składników

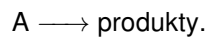
$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - k_2[X][Y]$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2[X][Y] - k_3[Y].$$
(2.1)

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



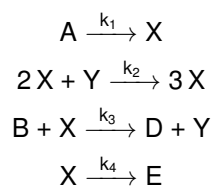
W modelu tym zmodyfikowano pierwszy krok poprzez wprowadzenie autokatalizy. Zmienia to zachowanie się układu co zostało przeanalizowane poniżej. Konsekwencją dodania autokatalizy jest dodatkowe wprowadzenie początkowego składnika X , a więc jednym z ze stanów stacjonarnych jest $X = Y = 0$. Jest to jednak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



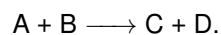
Odpowiednie szybkości zmian stężeń mają postać:

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

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:

$$\begin{aligned}
\frac{d[X]}{dt} &= k_1[A] + k_2[X]^2[Y] - k_3[B][X] - k_4[X] \\
\frac{d[Y]}{dt} &= -k_2[X]^2[Y] + k_3[B][X].
\end{aligned} \tag{2.3}$$

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 ma

w ogólności rozwiązanie analityczne [7]

$$\begin{aligned}\frac{dX(t)}{dt} &= RX(t) \\ X(t) &= \exp(Rt)X(0)\end{aligned}\tag{2.4}$$

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

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

Ogólna forma metody różnicowej rozwiązującej równanie różniczkowe:

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

ma postać:

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

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

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

gdzie T_n to błąd metody. Możemy to przepisać w postaci:

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

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

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

Niech wielkości A_s określone wzorami

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

to współczynniki przy h^s .

Jeżeli $A_i = 0$ dla $i = 0, 1, \dots, p$ oraz $A_{p+1} \neq 0$ to metoda ta jest rzędu p . W tabeli 1 podano wybrane wzory różnicowe wykorzystywane podczas symulacji. Wzory 1 - 4 są typu Adamsa-Bashfortha, natomiast wzór 5 typu Milne'a [8]. 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 5 dla każdego kolejnego.

Lp.	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 1: Schematy różnicowe

2.2 Stabilność rozwiązań

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 $\frac{d[X]}{dt} = \frac{d[Y]}{dt} = 0$

$$\begin{aligned} k_1[A] - k_2[X]_{st}[Y]_{st} &= 0 \\ k_2[X]_{st}[Y]_{st} - k_3[Y]_{st} &= 0 \end{aligned} \quad (2.11)$$

Rozwiązując ten układ równań otrzymujemy

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

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:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= a - axy \\ \frac{dy}{d\tau} &= xy - y \end{aligned} \quad (2.13)$$

Analogiczne wyprowadzenie można przeprowadzić dla modelu Lotki-Volterry:

$$x = \frac{[X]}{[X]_{st}} \quad [X]_{st} = \frac{k_3}{k_2} \quad y = \frac{[Y]}{[Y]_{st}} \quad [Y]_{st} = \frac{k_1[A]}{k_2} \quad \tau = k_3 t \quad a = \frac{k_1[A]}{k_3}. \quad (2.14)$$

Model Lotki-Volterry po tych przekształceniach ma postać:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{d\tau} &= ax - axy \\ \frac{dy}{d\tau} &= xy - y \end{aligned} \quad (2.15)$$

W przypadku modelu bruskelator:

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

Skutkuje to przekształceniem równania (2.3) do postaci:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{d\tau} &= 1 + ax^2y - ax - x \\ \frac{dy}{d\tau} &= -bx^2y + bx\end{aligned}\tag{2.16}$$

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

Tak przygotowane równania 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 podstawienie:

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

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

$$\begin{aligned}\frac{d\gamma}{d\tau} &= -a\gamma\vartheta - a\gamma - a\vartheta \\ \frac{d\vartheta}{d\tau} &= \gamma\vartheta + \gamma.\end{aligned}\tag{2.17}$$

Dla modelu Lotki-Volterra:

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

Dla modelu bruskelator:

$$\begin{aligned}\frac{d\gamma}{d\tau} &= a\gamma^2\vartheta + a\gamma^2 + 2a\gamma\vartheta + a\gamma + a\vartheta - \gamma \\ \frac{d\vartheta}{d\tau} &= -b\gamma^2\vartheta - b\gamma^2 - 2b\gamma\vartheta - b\gamma - b\vartheta.\end{aligned}\tag{2.19}$$

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. [7]

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 [9, 7]. 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:

$$\begin{aligned}\frac{d\gamma}{d\tau} &= -a\gamma - a\vartheta \\ \frac{d\vartheta}{d\tau} &= \gamma\end{aligned}\tag{2.20}$$

Układ równań (2.20) w porównaniu z (2.17) nie zawiera składników o całkowitej potęgze większej niż 1.

Odpowiednie przekształcenie dla modelu Lotki-Volterra daje układ:

$$\begin{aligned}\frac{d\gamma}{d\tau} &= -a\vartheta \\ \frac{d\vartheta}{d\tau} &= \gamma,\end{aligned}\tag{2.21}$$

natomiast dla modelu brusselator:

$$\begin{aligned}\frac{d\gamma}{d\tau} &= (a-1)\gamma + a\vartheta \\ \frac{d\vartheta}{d\tau} &= -b\gamma - b\vartheta\end{aligned}\tag{2.22}$$

Można teraz badać stany stabilne metodami stosowanymi do analizy równań różniczkowych liniowych. Stabilność zależy od wartości własnych macierzy stałych oznaczonych symbolami λ_1 i λ_2 . Odnajdujemy je rozwiązując równanie kwadratowe (2.23). W tabeli 2 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 wprowadzone w Dodatku B na stronie ??:

$$a\lambda^2 + b\lambda + c = 0\tag{2.23}$$

$$\begin{aligned}\lambda_1 + \lambda_2 &= -\frac{b}{a} \\ \lambda_1\lambda_2 &= \frac{c}{a}\end{aligned}\tag{2.24}$$

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

$$\det \begin{pmatrix} -a - \lambda & -a \\ 1 & -\lambda \end{pmatrix} = \lambda^2 + a\lambda + a = 0\tag{2.25}$$

$$\begin{aligned}\lambda_1 + \lambda_2 &= -a \\ \lambda_1\lambda_2 &= a\end{aligned}$$

Dla modelu Lotki-Volterra:

$$\det \begin{pmatrix} -\lambda & -a \\ 1 & -\lambda \end{pmatrix} = \lambda^2 + a = 0 \quad (2.26)$$

$$\lambda_1 + \lambda_2 = 0$$

$$\lambda_1 \lambda_2 = a$$

Dla modelu brusselator:

$$\det \begin{pmatrix} a-1-\lambda & a \\ -b & -b-\lambda \end{pmatrix} = \lambda^2 + (-a+b+1)\lambda + b = 0 \quad (2.27)$$

$$\lambda_1 + \lambda_2 = a - b - 1$$

$$\lambda_1 \lambda_2 = b$$

	$\lambda_1 + \lambda_2 < 0$	$\lambda_1 + \lambda_2 = 0$	$\lambda_1 + \lambda_2 > 0$
$\left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}\right)^2 < \lambda_1 \lambda_2$	$\lambda_1, \lambda_2 \in \mathbb{C}$ $\operatorname{Re}\{\lambda_1\} = \operatorname{Re}\{\lambda_2\} < 0$ $\lambda_1 = \overline{\lambda_2}$ 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 2: 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 3: 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 4: Warunki dla zlinearyzowanego modelu Lotki-Volterra

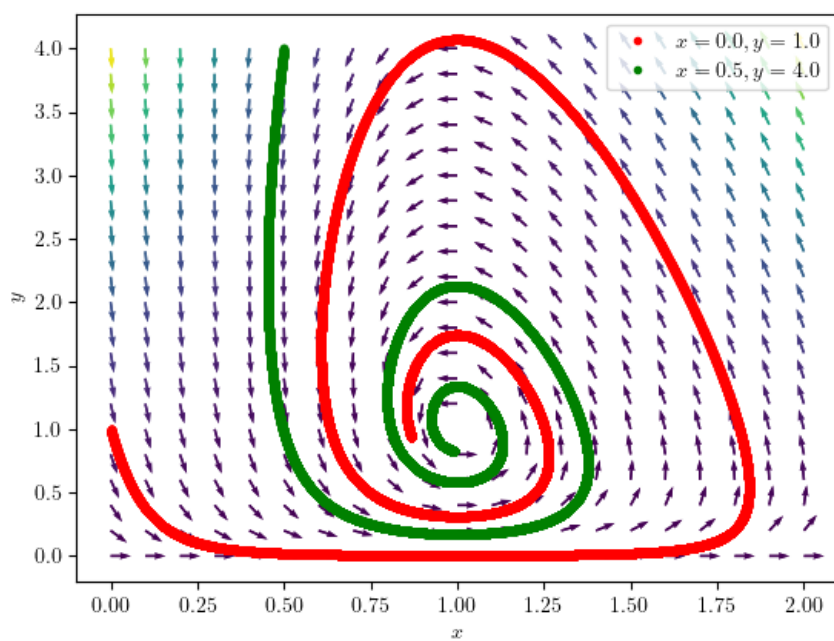
	$\lambda_1 + \lambda_2 < 0$	$\lambda_1 + \lambda_2 = 0$	$\lambda_1 + \lambda_2 > 0$
$\left(\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}\right)^2 < \lambda_1 \lambda_2$	$b + 1 - 2\sqrt{b} < a < b + 1$ $0 < b$	$a = b + 1$ $0 < b$	$b + 1 < a < b + 1 + 2\sqrt{b}$ $0 < b$
$0 < \lambda_1 \lambda_2 \leq \left(\frac{\lambda_1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

Tabela 5: Warunki dla zlinearyzowanego modelu bruskelator

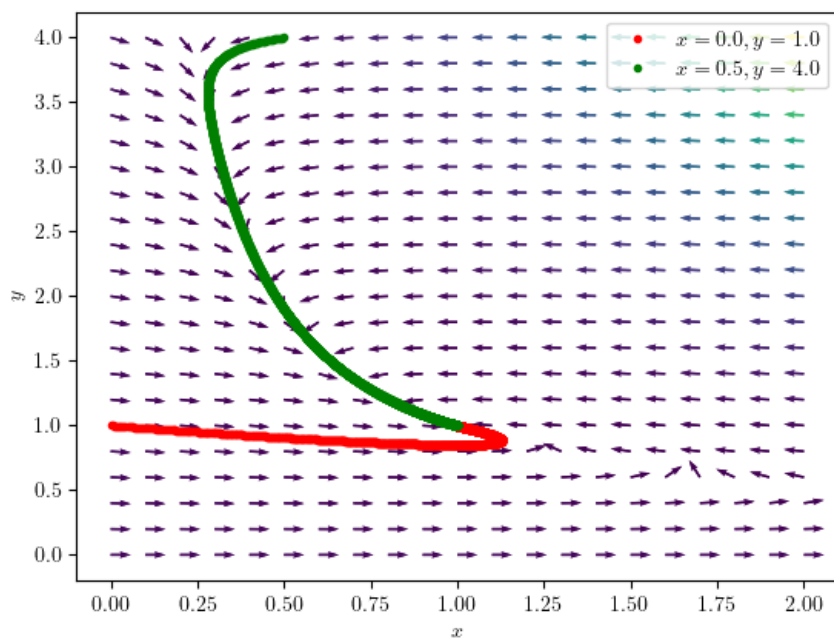
W tabelach 3, 4 oraz 5 przedstawiono warunki z tabeli 2 wykorzystując odpowiednio równania (2.25), (2.26) oraz (2.27). Niektóre warunki nie są możliwe do spełnienia dla parametrów rzeczywistych, taka komórka zawiera '-'.

Przejdziemy teraz do badania zachowania trajektorii w przestrzeniach fazowych rozważanych modeli. Do wygenerowania wykresów wykorzystano równania przed linearyzacją (2.13), (2.15) oraz (2.16) dla odpowiednio 1, 2, 3, 4, 5 oraz 6. Wektory na wykresach są znormalizowane. Interesuje nas jedynie ich kierunek, a nie sama wartość.

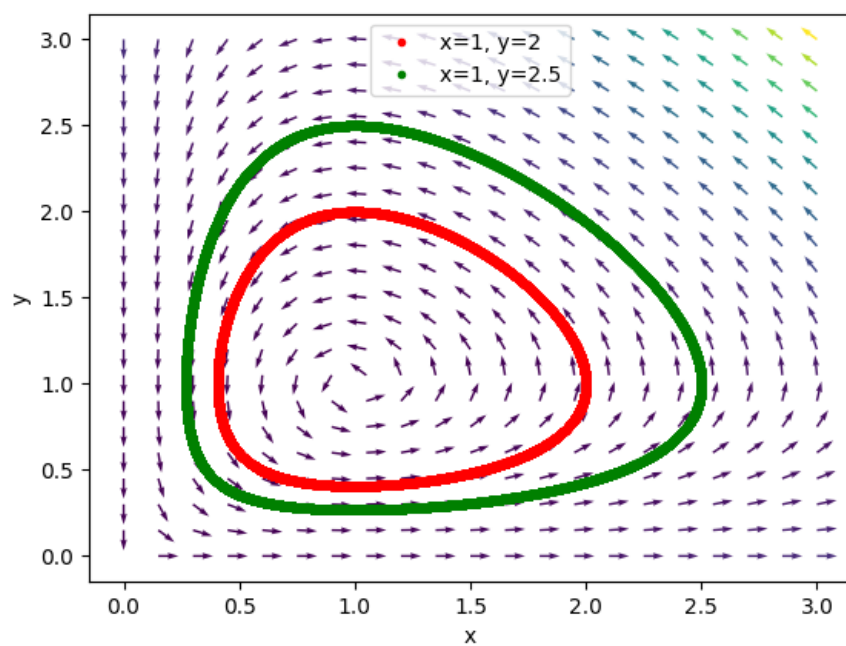
Przykładowe wykresy fazowe:



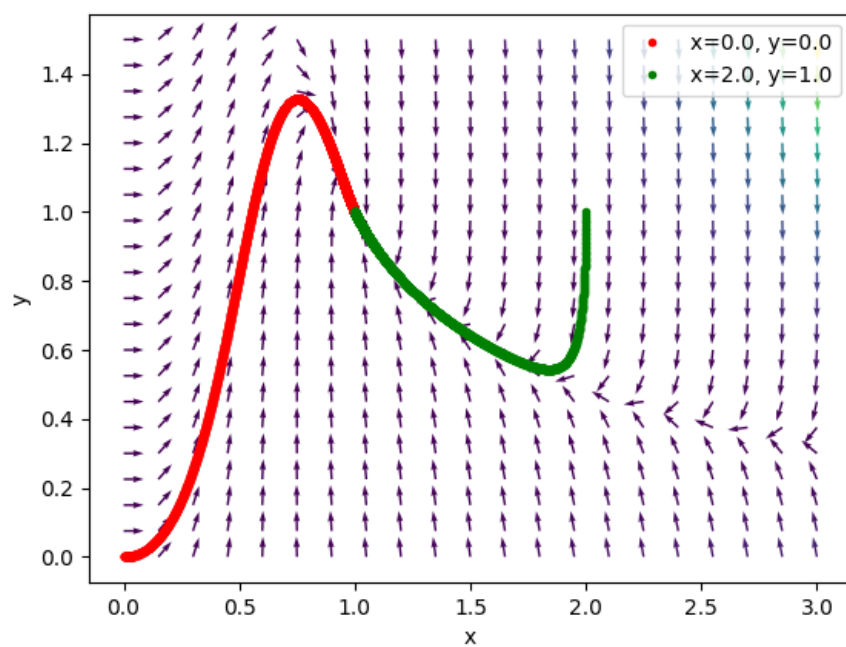
Rysunek 1: Stabilne ognisko; Model Lotki, $a=0.1$



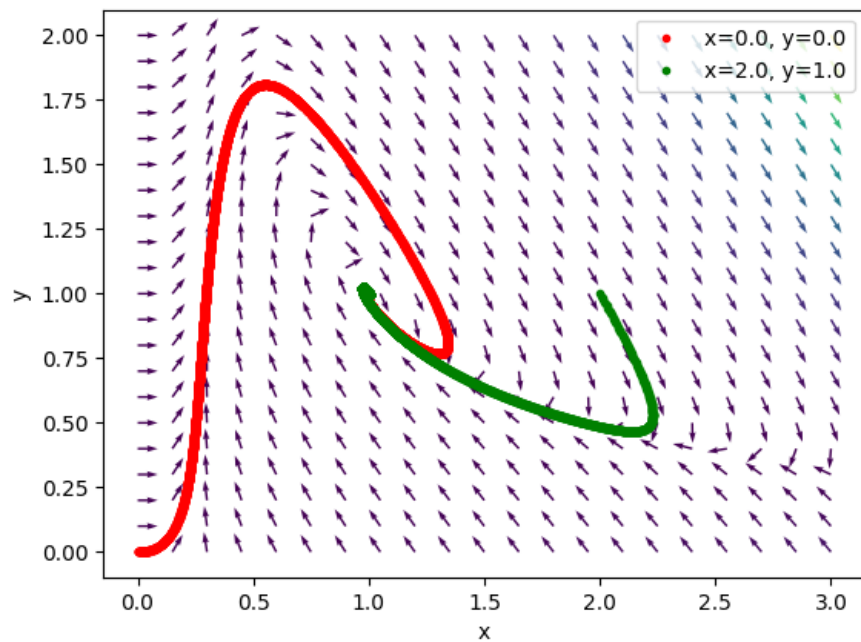
Rysunek 2: Stabilny węzeł; Model Lotki, $a=5$



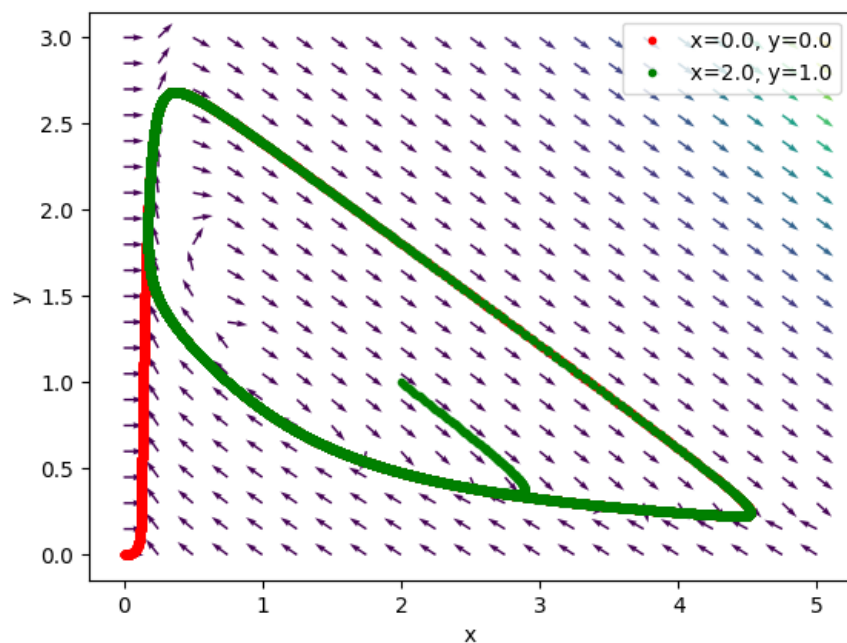
Rysunek 3: Stabilne ognisko; Model Lotki-Volterra, $a=1$



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



Rysunek 5: Stabilne ognisko; Model bruskelator, $a=3$, $b=4$



Rysunek 6: Niestabilne ognisko; Model bruskelator, $a=7$, $b=4$

Wykresy fazowe na rysunkach 1 oraz 2 przedstawiają typowe wykresy dla modelu Lotki. Należy zwrócić uwagę na fakt, że zawsze jest to tor zbiegający do punktu stacjonalnego. Na

rysunku 3 pokazano typowy wykres dla modelu Lotki-Volterry. Jest to zawsze krzywa zamknięta. Wykresy fazowe na rysunkach 4, 5 oraz 6 przedstawiają najważniejsze przypadki dla modelu bruskelator. 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 5.

Wykresy zachowują się w sposób oczekiwany według tabeli 5 i literatury [3]. Na rysunku 6 zachodzi jednak coś na pierwszy rzut oka sprzecznego z analizą układu zlinearyzowanego. 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 6 jest więc przejawem nieliniowości układu równań modelu bruskelator [3]. Istnieje na jednak 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.

Produkcja entropii powiązana jest z przebiegiem reakcji chemicznych zależnością:

$$Td_iS = A d\xi \quad (2.28)$$

lub dla wielu reakcji w postaci bardziej uogólnionej:

$$Td_iS = \sum_r A_r d\xi_r. \quad (2.29)$$

Nie można jednak wykorzystać tych modeli do ilościowego symulowania produkcji entropii, ponieważ nie można zdefiniować A dla reakcji, które nie mają stanu równowagi. Wynika to z zapisu powinowactwa chemicznego A w roztworze:

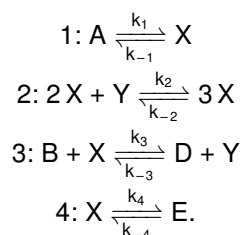
$$A = RT \ln(K) - RT \ln\left(\prod_i c_i^{\nu_i}\right), \quad (2.30)$$

gdzie K to stała równowagi. W kinetyce chemicznej jest ona także równa $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ dla reakcji $X \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} Y$. W przypadku rozważanych powyżej reakcji $k_{-1} = 0$, występuje więc dzielenie przez 0. Można jedynie stwierdzić, że w granicy A jest dodatnie dla każdych stężeń reagentów $c_i > 0$. Stąd jako że reakcja przebiega w powyższych przykładach w stronę prawą to $d\xi > 0$, a więc ze wzoru (2.29) można jedynie stwierdzić, że:

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

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:

$$[X]_{st,1} = \frac{k_1[A]}{k_4}; \quad [Y]_{st,1} = \frac{k_3k_4[B]}{k_1k_2[A]} \quad (2.38)$$

$$[X]_{st,2} = \frac{k_{-4}[E]}{k_{-1}}; \quad [Y]_{st,2} = \frac{k_{-2}k_{-4}^3[E]^3}{k_{-1}^3k_{-3}[D]} \quad (2.39)$$

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 $[E]$:

$$[D] = \frac{k_1^4k_2k_{-2}[A]^4}{k_3k_{-3}k_4^4[B]} \quad (2.40)$$

$$[E] = \frac{k_1k_{-1}[A]}{k_4k_{-4}} \quad (2.41)$$

Wspólna wartość stężeń dla stanu stacjonarnego:

$$[X]_{st} = \frac{k_1[A]}{k_4} \quad (2.42)$$

$$[Y]_{st} = \frac{k_3 k_4 [B]}{k_1 k_2 [A]} \quad (2.43)$$

Dla zwiększenia przejrzystości równań wprowadzam oznaczenia:

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

$$[Y] = y[Y]_{st} = y \frac{k_3 k_4 [B]}{k_1 k_2 [A]} \quad (2.45)$$

$$\tau = k_4 t \quad (2.46)$$

$$a = \frac{k_3[B]}{k_4} \quad (2.47)$$

$$b = \frac{k_1^2 k_2 [A]^2}{k_4^3} \quad (2.48)$$

$$c = \frac{k_{-1}}{k_4} \quad (2.49)$$

$$d = \frac{k_1^4 k_2 k_{-2} [A]^4}{k_3 k_4^5 [B]} \quad (2.50)$$

Równania różniczkowe mają wtedy postać

$$\frac{dx}{d\tau} = 1 + ax^2y - ax - x - cx - bc^3 + by + c \quad (2.51)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = -bx^2y + bx + dx^3 - dy, \quad (2.52)$$

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

$$\gamma = x - 1$$

$$\vartheta = y - 1$$

i linearyzacji otrzymujemy:

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = (a - c - 3b - 1)\gamma + (a + b)\vartheta \quad (2.53)$$

$$\frac{d\vartheta}{d\tau} = (-b + 3d)\gamma + (-b - d)\vartheta \quad (2.54)$$

Równanie charakterystyczne:

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

Powinowactwo chemiczne w stanie równowagi każdego z równań z osobna wynosi $A = 0$ [5]. W ogólnej postaci ma ono postać:

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

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:

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

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

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

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

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:

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

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

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

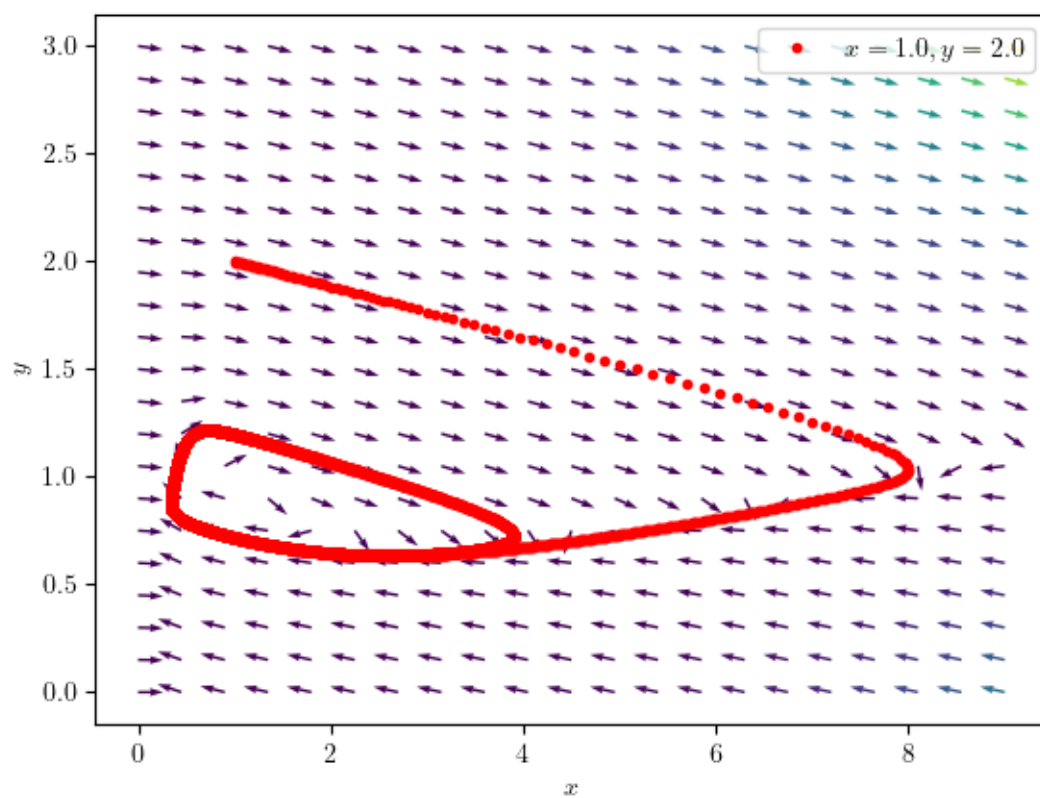
$$\frac{d\xi_4}{d\tau} = [X]_{st}(x - c). \quad (2.65)$$

$[X]_{st}$ 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

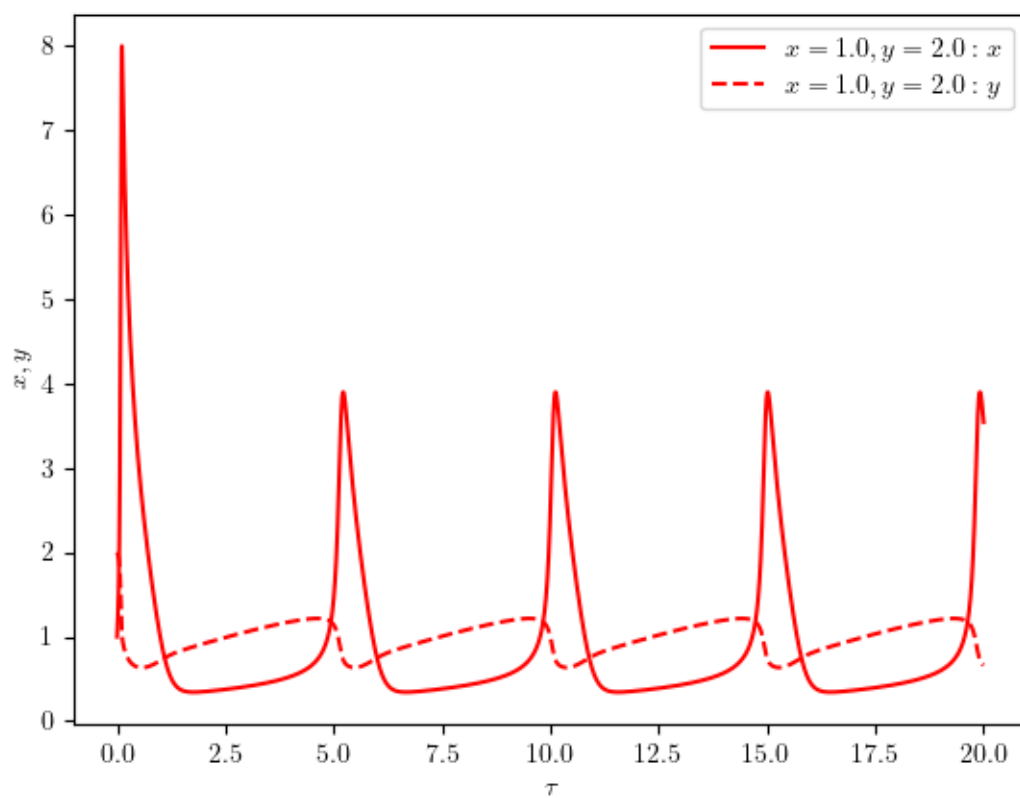
$$\frac{d_iS}{d\tau} = \ln\left(\frac{1}{cx}\right)(1 - cx) + \ln\left(\frac{by}{dx}\right)\left(ax^2y - \frac{ad}{b}x^3\right) + \ln\left(\frac{bx}{dy}\right)\left(ac - \frac{ad}{b}y\right) + \ln\left(\frac{x}{c}\right)(x - c) \quad (2.66)$$

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.

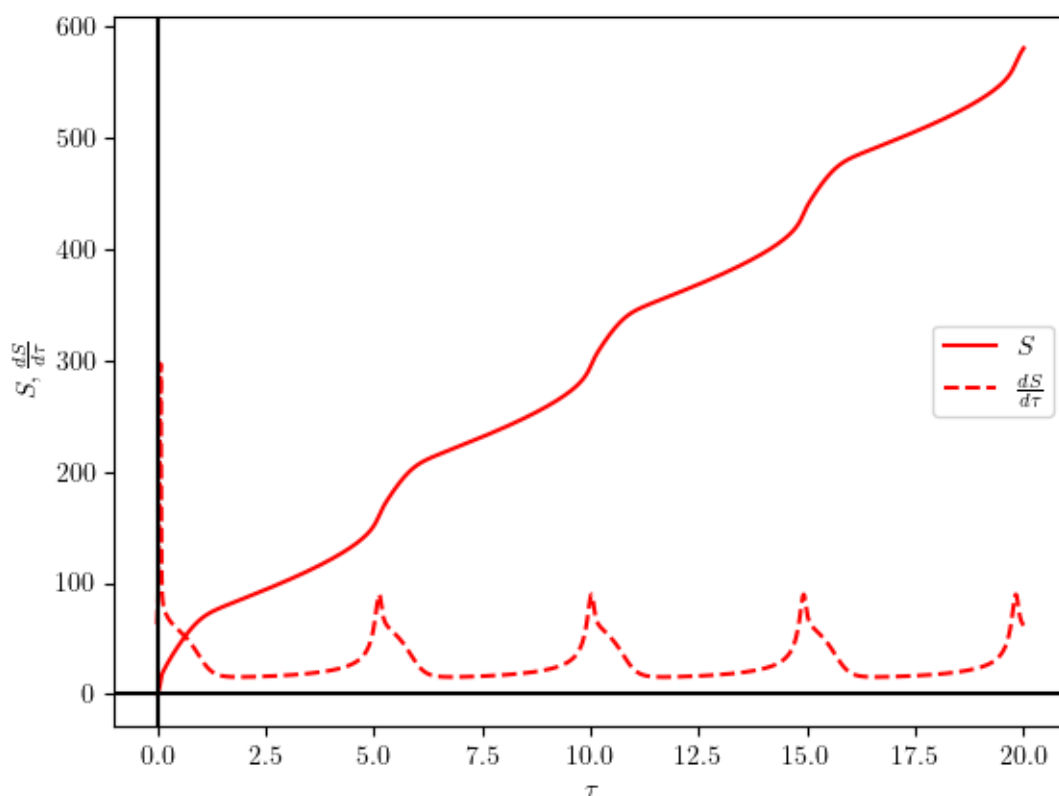
Wykresy otrzymane z przeprowadzonej symulacji dla kroku symulacji $h = d\tau = 0,001$ oraz warunku początkowego $x = 1, y = 2$:



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

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 homologicznych. Ważniejszymi przykładami są reakcje Bielousova-Żabotyńskiego oraz Briggs-Rauschera.

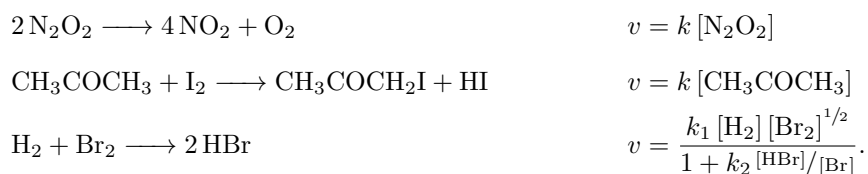
Wykaz literatury

- [1] Wiesław Pudlik. *Termodynamika*. 2020.
- [2] 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>.
- [3] Marek Orlik. *Reakcje oscylacyjne. porządek i chaos*. 1996.
- [4] Alexander Pechenkin. "B P Belousov and his reaction". W: *Journal of Bioscience* (2009).
- [5] Zdzisław Ruziewicz Krzysztof Pigoń. *Chemia Fizyczna. Podstawy fenomenologiczne*. 2013.
- [6] Józef Ceynowa. *Zarys Liniowej Termodynamiki Nierównowagowej Układów Ciągłych i Membranowych*. 2008.
- [7] Andrzej Palczewski. *Równania Różniczkowe Zwyczajne. Teoria i metody numeryczne z wykorzystaniem programu rachunków symbolicznych*. 2017.
- [8] Janusz Wąsowski Zenon Fortuna Bohdan Macukow. *Metody Numeryczne*. 2017.
- [9] Andrzej Lech Kawczyński. *Reakcje Chemiczne od równowagi przez struktury dyssypatywne do chaosu*. 1990.

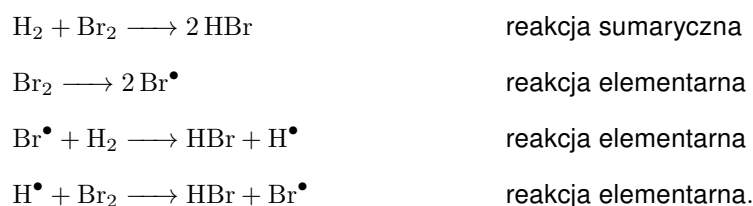
Wykaz rysunków

Wykaz tabel

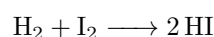
Dodatek A



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 [5].

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:

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

4 Kod

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

def vec_grid(function, xlim, ylim, xnodes, ynodes):
    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 **

def simulation(function, number_of_equations, length_of_sim, time_sample_rate, init_val, color,
    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"
```

```

})

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'$x=%.1f, y=%.1f$')
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'$x=%.1f, y=%.1f: x$')
plt.plot(time, value[1, :], color=color, linestyle='--', marker=None, label=r'$x=%.1f, y=%.1f: y$')
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):
    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],
                    0], dtype='float64')

def brusselator_rev(time, value):
    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_1 * value[0] - d * value[1] - b_1 * value[0] ** 2 * value[1] + d * value[1] * value[0],
                 np.log(1 / (c * value[0])) * (1 - c * value[0]) +
                 np.log((b * value[1]) / (d * value[0])) * (a * value[0] ** 2 * value[1] -
                 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):
    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):
    a = 1
    return np.array([a * value[0] - a * value[0] * value[1],
                    value[0] * value[1] - value[1]], dtype='float64')

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()

```