

УДК 517.9
doi: 10.18101/2304-5728-2016-3-64-71

© *В. В. Убодоев*

Дифференциальные уравнения кинетики некоторых химических реакций

Статья посвящена исследованию системы обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих кинетику химических реакций, связанных с последовательными прямыми и параллельными реакциями, протекающими при постоянной температуре. Рассмотрены системы линейных и квазилинейных дифференциальных уравнений. Указаны условия, при которых вектор концентраций реагирующих веществ стремится к единственному стационарному состоянию.

Ключевые слова: асимптотическая устойчивость решений системы дифференциальных уравнений, кинетика химических реакций, последовательные прямые и параллельные реакции, стационарное состояние.

© *V. V. Ubodoev*

Differential equations of kinetics of some chemical reactions

The article is devoted to the study of a system of ordinary differential equations describing kinetics of chemical reactions associated with successive straight and parallel reactions that occur at constant temperature. The system of linear and quasi-linear differential equations is considered. The conditions are defined under which the reactants concentration vector tends to a single stationary state.

Keywords: asymptotic stability of solutions of differential equations system, kinetics of chemical reactions, consecutive straight and parallel reactions, stationary state.

Введение

Рассматриваются системы обыкновенных дифференциальных уравнений со специальной правой частью, в частности системы линейных и квазилинейных дифференциальных уравнений, а также асимптотическая устойчивость решений этих систем. Показано, что кинетика химических реакций, связанных с последовательными прямыми и параллельными реакциями, протекающими при постоянной температуре, описываются такими системами. Указаны условия, при которых вектор концентраций реагирующих веществ стремится к единственному стационарному состоянию при любых значениях начальных концентраций реагирующих веществ.

1. Постановка задачи

Обозначим через K^n множество векторов $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ действительного n -мерного векторного пространства R^n , координаты которых удовлетворяют условиям

$$x_i \geq 0, (i = 1, 2, \dots, n), \quad \sum_{i=1}^n x_i = m.$$

где число $m > 0$.

Рассмотрим систему обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\frac{dx}{dt} = f(t, x), \tag{1}$$

где правая часть $f(t, x) = (f_1(t, x), \dots, f_n(t, x))$ удовлетворяет каким-либо условиям, обеспечивающим существование и единственность решений системы (1) в K^n . Требуется установить, при каких условиях система (1) описывает кинетику химических реакций, связанных с последовательными прямыми и параллельными реакциями, протекающими при постоянной температуре. Установить условия, при которых кинетика химических реакций стремится к единственному стационарному состоянию при любых значениях начальных концентраций реагирующих веществ.

2. Важные теоремы

Теорема 1. Если векторная функция $f(t, x)$ удовлетворяет каким-либо условиям, обеспечивающим существование и единственность решений системы (1) в K^n , то при выполнении условий

$$\begin{aligned} \text{а) } f_i(t, x) &\geq 0 \quad \text{при } x_i = 0, \quad \sum_{k \neq i} x_k = m, \\ \text{б) } f_i(t, x) &\leq 0 \quad \text{при } x_i = m, \quad \sum_{k \neq i} x_k = 0, \\ \text{в) } \sum_{i=1}^n f_i(t, x) &= 0, \end{aligned} \tag{2}$$

где $m > 0$ – число, то каждому начальному условию $x_0 \in K^n$ в момент t_0 отвечает единственное решение системы (1) $x(t) = x(t, t_0, x_0)$, удовлетворяющее условию $x(t, t_0, x_0) \in K^n$ при $\forall t \geq t_0$.

Доказательство. При условии 2в) система (1) имеет частный интеграл $\sum_{i=1}^n x_i = m$. Условия 2а) и 2б) показывают, что если начальные условия x_0 для системы (1) располагаются в множестве K^n , то и решение $x(t) = x(t, t_0, x_0)$, системы (1) при $t \geq t_0$, также будет располагаться в множестве K^n .

Замечание 1. Если векторная функция $f(t, x) = A(t)x + b(t)$ линейна относительно компонент вектора x , то система (1) будет линейной системой

$$\frac{dx}{dt} = A(t)x + b(t), \quad (3)$$

а условия (2) примут вид

$$\begin{aligned} \text{а)} \quad & a_{ij}(t) + b_i(t) \geq 0, \quad i \neq j, \\ \text{б)} \quad & a_{ii}(t) + b_i(t) \leq 0, \quad i = 1, \dots, n, \\ \text{в)} \quad & \sum_{i=1}^n [a_{ij}(t) + b_i(t)] = 0, \quad j = 1, \dots, n. \end{aligned} \quad (4)$$

Теорема 2. Если матрица A и вектор b постоянны и все собственные числа матрицы A имеют отрицательные вещественные части и выполнены условия (4), то существует единственное стационарное решение $p \in K^n$ системы (3). Все решения $x(t) = x(t, t_0, x_0)$ при $x_0 \in K^n$ системы (3) стремятся к нему при $t \rightarrow +\infty$.

Замечание 2. Рассмотрим систему квазилинейных дифференциальных уравнений

$$\frac{dx}{dt} = A(t)x + b(t) + \mu f(t, x, \mu). \quad (5)$$

Для правой части этой системы условия (2) примут следующий вид

$$\begin{aligned} \text{а)} \quad & a_{ij}(t) + b_i(t) + \mu f_i(t, x, \mu) \geq 0, \quad i \neq j, \\ \text{б)} \quad & a_{ii}(t) + b_i(t) + \mu f_i(t, x, \mu) \leq 0, \quad i = 1, \dots, n, \\ \text{в)} \quad & \sum_{i=1}^n [a_{ij}(t) + b_i(t) + \mu f_i(t, x, \mu)] = 0, \quad j = 1, \dots, n, \end{aligned} \quad (6)$$

при любом $x \in K^n$, $t \geq 0$ и любом $\mu \in (-\mu_0, \mu_0)$, где $\mu_0 > 0$.

Пусть элементы $a_{ij}(t)$ матрицы $A(t)$ и компоненты $b_i(t)$ вектора $b(t)$ заданы при $t \geq 0$, вещественны и непрерывны, и пусть векторная функция $f(t, x, \mu) = (f_1, f_2, \dots, f_n)$ задана при $x \in K^n$, $t \geq 0$, и $\mu \in (-\infty, +\infty)$, вещественна, непрерывна и непрерывно дифференцируема по всем своим аргументам.

Теорема 3. Если выполнены условия теоремы 2 и условия (6), то существует положительное число μ_0 такое, что при $|\mu| < \mu_0$ в системе (5) будет существовать единственное стационарное решение $p \in K^n$. Все остальные решения $x(t) = x(t, t_0, x_0)$ при $x_0 \in K^n$ системы (5) будут неограниченно приближаться к нему при $t \rightarrow +\infty$. При этом скорость сходимости оценивается экспонентой.

Теперь рассмотрим приложения – кинетику химических реакций, связанных с последовательными прямыми и параллельными реакциями, протекающими при постоянной температуре.

Скорость реакции в газообразных смесях и жидких растворах при постоянном объеме представляет собой изменение концентрации данного вещества в единицу времени. Закон действия масс (основной закон химической кинетики) формулируется следующим образом [3]: если температура системы поддерживается постоянной, то скорость реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению наличных, возведенных в некоторые степени, концентраций реагирующих веществ. А принцип независимости в химической кинетике заключается в следующем: если в системе протекает несколько реакций, то каждая из них подчиняется закону действия масс и протекает независимо от других реакций.

При изучении задач химической кинетики, связанных с последовательными прямыми и параллельными реакциями, протекающими при постоянной температуре, в силу закона действия масс и принципа независимости мы приходим к следующей системе обыкновенных дифференциальных уравнений

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j \neq i}^n k_{ij} x_j^{\alpha_{ij}} - \sum_{m \neq i}^n k_{mi} x_i^{\alpha_{mi}}, i = 1, \dots, n, \quad (7)$$

где $x = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ – вектор концентраций реагирующих веществ A_i ($i = 1, \dots, n$) в момент времени $t \geq 0$, $k_{ij} \geq 0$ – концентрации скоростей реакций $A_j \rightarrow A_i, i \neq j$, α_{ij} (целые положительные числа) – порядок реакции $A_j \rightarrow A_i, i \neq j$. Правая часть системы (7) удовлетворяет условиям (2).

Если $\alpha_{ij} = 1, i, j = 1, \dots, n$, то все реакции $A_j \rightarrow A_i, i \neq j$, являются реакциями 1-го порядка и система (7) будет линейной

$$\frac{dx}{dt} = Kx, \quad (8)$$

где $K = \{k_{ij}\}$ – квадратная матрица, имеющая вид

$$k_{ij} = \begin{cases} k_{ij}, & i \neq j, \\ k_{ii} = -\sum_{j \neq i}^n k_{ij}. \end{cases}$$

Таким образом, кинетика последовательных и параллельных реакций 1-го порядка реагирующих веществ A_i ($i = 1, \dots, n$) описывается линейной системой (8) дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами, правая часть которой удовлетворяет условиям (4).

Если все реакции являются реакциями одного порядка, то есть

$$\alpha_{ij} = \alpha > 1, i, j = 1, \dots, n,$$

то система (7) запишется в виде

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_{j=1}^n k_{ij} x_j^\alpha, i = 1, \dots, n. \quad (9)$$

С реакциями с порядком выше третьего практически не приходится встречаться [3]. Рассмотрим некоторые частные случаи системы (9).

Пусть $A_1 \xrightarrow{k} A_2$ – прямая реакция 2-го порядка, где k – константа скорости реакции $A_1 \rightarrow A_2$, A_1 – исходное вещество, A_2 – продукт. Обозначим через $x_1(t), x_2(t)$ концентрации веществ A_1, A_2 соответственно, тогда уравнение кинетики прямой реакции 2-го порядка имеет вид

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = -kx_1^2, \\ \dot{x}_2 = kx_1^2. \end{cases} \quad (10)$$

Последовательные реакции 1-го порядка: $A_1 \xrightarrow{k_1} A_2 \xrightarrow{k_2} A_3$ описываются следующей системой

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = -k_1 x_1, \\ \dot{x}_2 = k_1 x_1 - k_2 x_2, \\ \dot{x}_3 = k_2 x_2. \end{cases} \quad (11)$$

Уравнение кинетики параллельных реакций 1-го порядка на рис.1

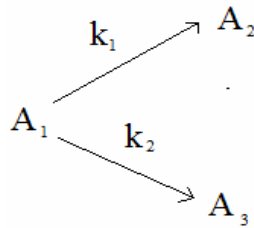


Рис.1.

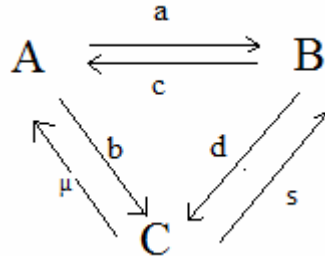
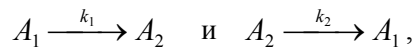


Рис.2.

имеет вид

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = -(k_1 + k_2)x_1, \\ \dot{x}_2 = k_1 x_1, \\ \dot{x}_3 = k_2 x_1. \end{cases} \quad (12)$$

Обратимые реакции



где реакция $A_1 \xrightarrow{k_1} A_2$ имеет 2-й порядок и обратная реакция $A_2 \xrightarrow{k_2} A_1$ также имеет 2-й порядок, описываются следующей системой нелинейных дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = -k_1 x_1^2 + k_2 x_2^2, \\ \dot{x}_2 = k_1 x_1^2 - k_2 x_2^2. \end{cases} \quad (13)$$

Предположим, что

$$k_{ij} > 0, i, j = 1, \dots, n, i \neq j, \quad (14)$$

и исследуем решения системы (9) на асимптотическую устойчивость в множестве K^n .

Теорема 4. Если все константы скоростей $k_{ij} > 0$ реакций $A_i \rightarrow A_j, i \neq j$, отличны от нуля, то в системе (9) существует единственное стационарное решение $p \in K^n$ и все остальные решения $x(t) = x(t, t_0, x_0)$ при $x_0 \in K^n$ системы (9) стремятся к нему при $t \rightarrow +\infty$.

Доказательство. Из условий (14) следует, что для любого $t_0 > 0$, любого $i = 1, \dots, n$ и для любого решения $x(t) = x(t, t_0, x_0)$, где $x_0 = x(t_0) \in K^n$, выполняются соотношения:

$$x_i(t) > x_i(t_0) (i = 1, \dots, n) \quad \text{при} \quad t > t_0.$$

Взяв $\delta = \min_{1 \leq i \leq n} x_i(t_0)$, получим, что $x_i(t) > \delta$ при $t > t_0$ и всех $i = 1, \dots, n$.

Систему (9) перепишем в следующем виде

$$\frac{dx}{dt} = C(x)x, \quad (15)$$

где матрица $C(x) = \{c_{ij}(x)\}$ имеет вид

$$c_{ij}(x) = \begin{cases} k_{ij} x_j^{\alpha_{ij}-1}, & i \neq j, \\ -\sum_{m \neq i}^n k_{mi} x_i^{\alpha_{mi}-1}, & i = j, \end{cases}$$

и обладает свойствами: внедиагональные элементы матрицы $C(x)$ неотрицательны и сумма элементов по каждому столбцу равна единице.

Таким образом, система (9) будет асимптотически устойчивой в K^n . Но множество K^n является выпуклым ограниченным и ω -инвариантным [2]. Тогда из теоремы Брауэра о неподвижных точках [2] следует, что в множестве K^n существует стационарная точка системы (15). Отсюда следует, что при выполнении условий теоремы существует единственное стационарное решение в системе (15) и все остальные решения стремятся к нему при $t \rightarrow +\infty$. Теорема доказана.

Применив теорему 4 к системе (13), получим, что и в этой системе имеется единственное стационарное решение

$$p_1 = \frac{m}{1 + \sqrt{v}}, \quad p_2 = \frac{m\sqrt{v}}{1 + \sqrt{v}}, \quad \text{где} \quad v = \frac{k_1}{k_2},$$

и все остальные решения в системе (13) стремятся к нему при $t \rightarrow +\infty$, если начальные условия удовлетворяют условиям $x_0 > 0, y_0 > 0, x_0 + y_0 = m$.

Рассмотрим химическую реакцию на рис. 2. Здесь a, b, c, d, s являются константами скоростей реакций 1-го порядка, а μ является константой скорости реакции 2-го порядка. Кинетика такой реакции описывается системой квазилинейных дифференциальных уравнений

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = -(a+b)x_1 + cx_2 + \mu x_3^2, \\ \frac{dx_2}{dt} = ax_1 - (c+d)x_2 + px_3, \\ \frac{dx_3}{dt} = bx_1 + dx_2 - sx_3 - \mu x_3^2, \end{cases} \quad (16)$$

правая часть которой удовлетворяет условиям (6).

По теореме 3 следует, что существует положительное число μ_0 такое, что при $0 < \mu < \mu_0$ в квазилинейной системе (16) будет существовать единственное стационарное решение $p \in K^3$, и все остальные решения $x(t) = x(t, t_0, x_0)$ при $x_0 \in K^3$ этой системы будут приближаться к нему при $t \rightarrow +\infty$. То есть, если концентрация скорости обратимой реакции 2-го порядка $C \rightarrow A$ достаточно мала, то при любом значении начальных концентраций реагирующих веществ химическая система стремится к единственному стационарному состоянию.

Заключение

В статье показано, что кинетика химических реакций, связанных с последовательными прямыми и параллельными реакциями, протекающими при постоянной температуре, описываются системами обыкновенных дифференциальных уравнений, правая часть которых удовлетворяет условиям (2). Изучены свойства решений таких систем.

Литература

1. Зубов В. И. Динамика управляемого движения. — М.: Высшая школа, 1982. — 385 с.
2. Красносельский М. А. Оператор сдвига по траекториям дифференциальных уравнений. — М.: Наука, 1966. — 331 с.
3. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. — М.: Химия, 1974. — 591 с.

References

1. Zubov V. I. Dinamika upravljajemogo dvizhenija. — M.: Vysshaja shkola, 1982. — 385 s.
2. Krasnosel'skij M. A. Operator sdviga po traektorijam differencial'nyh uravnenij. — M.: Nauka, 1966. — 331 s.
3. Panchenkov G. M., Lebedev V. P. Himicheskaja kinetika i kataliz. — M.: Himija, 1974. — 591 s.

Убодоев Владимир Викторович, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры математического анализа и дифференциальных уравнений Бурятского государственного университета, e-mail: ubodoev@mail.ru.

Ubodoev Vladimir Viktorovich, PhD, A/Professor of Mathematical Analysis and Differential Equations Department of Buryat State University.