# 6. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ В ХИМИИ

Учение о природе будет содержать науку в собственном смысле лишь в той степени, в какой может быть применена в нем математика.

Иммануил КАНТ

Обзор математических моделей отдельных наук мы начинаем с химии. Ее предметом является, прежде всего, изучение структуры молекул и изменение этой структуры в процессе взаимодействия веществ между собой. Естественно, мы не имеем возможности познакомиться со всем многообразием математических проблем, возникающих в столь обширной и неисчерпаемой науке[[1]](#endnote-1). Поэтому нам неминуемо придется ограничиться рассмотрением лишь одного из разделов химии, играющего, впрочем, в ней ключевую роль. Речь пойдет о химической кинетике – глубоком научном направлении, относящимся к ***физической химии*** и изучающим течение разнообразных химических реакций.

Составление математических моделей рассматриваемых процессов начинается с записи стехиометрического уравнения, характеризующего количество молекул исходных веществ и продуктов реакции, участвующих в элементарном химическом взаимодействии. На основе стехиометрического уравнения в соответствии с законом действующих масс устанавливаются   
кинетические дифференциальные уравнения относительно концентраций всех веществ, участвующих в реакции.

Наиболее простые линейные дифференциальные уравнения химической кинетики соответствуют мономолекулярным реакциям. Более сложные реакции, в которых участвуют сразу несколько молекул, описываются нелинейными уравнениями, обладающими разнообразными свойствами. На практике чаще всего приходится иметь дело не с отдельной химической реакцией, а с целой системой реакций. В качестве примера рассматривается совокупность химических реакций, описываемых уравнениями Вольтерра–Лотки. Другие системы реакций рассматриваются в Приложении.

### **ЛЕКЦИЯ**

#### **1. Уравнения химической кинетики**

Центральной задачей химии является исследование химических реакций. ***Химическая реакция*** состоит в превращении одного или нескольких веществ, называемых ***исходными веществами***, в одно или несколько других веществ, являющихся ***продуктов реакции***. Химическая реакция происходит в результате взаимодействия молекул, а также отдельных атомов и ионов. При этом ядра атомов не меняются, а происходит либо слияние исходных веществ в новый более сложный продукт реакции, либо распад молекулы на более простые составляющие, либо обмен одним или несколькими атомами взаимодействующих молекул. Мы будем исследовать динамические процессы, связанные с течением химических реакций и являющиеся предметом ***химической кинетики***.

Предположим, что имеются исходные вещества А1,А2,...,А*m*, в результате взаимодействия которых получаются некоторые продукты реакции В1,В2,...,В*n*. Пусть из *μ*1 молекул вещества А1, *μ*2 молекул веществ А2 и т.д. образуются *ν*1 молекул продукта реакции В1, *ν*2молекул вещества В2 и т.д.[[2]](#endnote-2) Указанный процесс схематически обозначается следующим образом:

*μ*1А1 + ... + *μm*А*m* → *ν*1В1 + ... + *νn*В*n*. (6.1)

Соотношение (6.1), являющееся формальной записью рассматриваемой реакции, называется ***стехиометрическим уравнением***. Оно включает в себя натуральные числа *μ*1,...,*μm*, *ν*1,...,*νn*, называемые ***стехиометрическими коэффициентами***. Сумму *n* = *μ*1+…+*μm*, характеризующую количество молекул, участвующих в единичной реакции,называют ***порядком химической реакции*** (6.1).

К примеру, образование воды (продукта реакции) в результате взаимодействия кислорода с водородом (исходных веществ) происходит следующим образом. В результате слияния двух молекул водорода (*μ*1 = 2) с одной молекулой кислорода (*μ*2 = 1) образуется две молекулы воды (*ν*1=2). Таким образом, мы имеем реакцию третьего порядка, характеризуемую стехиометрическим уравнением 2Н2 + О2 → 2Н2О.

Обратимся теперь к математическому описанию исследуемых явлений. В процессе химической реакции меняются ***концентрации*** исходных веществ и продуктов реакции, т.е. число молекул того или иного сорта, находящихся в единице объема. Естественно и выбрать эти характеристики в качестве функций состояния исследуемого процесса. Математическая модель рассматриваемой реакции должна, таким образом, описывать изменение со временем концентраций всех участвующих в реакции веществ.

Попытаемся количественно оценить течение химической реакции. Изменение структуры молекул происходит в результате их столкновения. Очевидно, чем выше концентрация исходных веществ, тем чаще они будут сталкиваться между собой и вступать в реакцию. Таким образом, скорость изменения концентраций рассматриваемых веществ (как исходных, так и продуктов реакции) должна быть прямо пропорциональной концентрации каждого из реагирующих веществ. Эта скорость положительна для продуктов реакции (они появляются в процессе химического превращения) и отрицательна для исходных веществ (их концентрация за счет реакции убывает). Приведенные соображения и определяют суть ***закона действующих масс***.

Прежде, чем описать изменение концентрации веществ, участвующих в реакции общего вида (6.1), обратимся к существенно более простым процессам. Таким же образом осуществляется моделирование любых явлений окружающего мира – сначала выявляются отдельные закономерности для предельно простых явлений, а затем полученные результаты распространяются на более общий случай.

Начнем с рассмотрения простейшей реакции первого порядка, называемой также мономолекулярной реакцией. Она характеризуется распадом исходного вещества на два продукта реакции

А → В1 + В2. (6.2)

Примером такой реакции служит разложение бромистого этила на этилен и бромистый водород С2H5Br → С2H4 + HBr.

Скорость изменения концентрации *b*1 продукта реакции B1 будет пропорциональна концентрации *a* исходного вещества A. Здесь и всюду в дальнейшим для обозначения концентрации того или иного вещества используется аналогичная строчная буква. Действительно, чем больше молекул вещества Aнаходится в единице объема, тем большее их число распадется в единицу времени, образуя при этом продукт реакции B1. В результате получаем соотношение



называемое ***кинетическим уравнением*** реакции (6.2). Положительная величина *k* называется ***константой скорости химической реакции***. Она является параметром исследуемого процесса и зависит от температуры, давления, наличия катализатора и других факторов. Иногда константу скорости реакции включают в запись стехиометрического уравнения (это приобретает особую важность в том случае, когда рассматривается система химических реакций, см. ниже). Таким образом, более полная форма записи реакции (6.2) имеет вид

.

Обратимся теперь к нахождению закона изменения концентрации *b*2 продукта B2 реакции (6.2). Очевидно, в результате распада одной молекулы вещества Аполучается по одной молекуле каждого из продуктов реакции. Следовательно, в единицу времени появляется одинаковое количество молекул веществ B1 и B2. Таким образом, кинетическое уравнение для второго продукта реакции записывается так же, как и для первого:

****

Концентрация исходного вещества Ав процессе реакции убывает. При этом число распавшихся молекул в точности равно числу молекул каждого из появившихся в результате реакции веществ. Следовательно, скорость изменения концентрации *а* отличается от скоростей изменения функций *b*1 и *b*2 только знаком, что соответствует кинетическому уравнению



На основе проведенного анализа заключаем, что скорость изменения концентраций всех участвующих в реакции веществ одинакова. Эта величина называется ***скоростью реакции*** и определяется исключительно константой *k*. Для продуктов реакции скорость изменения концентрации равна скорости реакции, а для исходного вещества она равна скорости реакции, взятой с противоположным знаком.

Для оценки влияния стехиометрических коэффициентов на вид кинетического уравнения рассмотрим частный случай реакции (6.2), когда продукты реакции B1 и B2 совпадают, т.е. молекула исходного вещества распадается на две молекулы единственного продукта реакции. Соответствующее стехиометрическое уравнение записывается следующим образом:

А→2В. (6.3)

Примером подобной реакции служит разложение молекулы водорода на два атома H2 → 2H.

Ранее отмечалось, что изменение концентраций реагирующих веществ зависит исключительно от концентраций исходных веществ. В реакциях (6.2) и (6.3) имеется единственное исходное вещество А. Это означает, что закон изменения концентрации *а* для обеих реакций один и тот же. Таким образом, остается записать кинетическое уравнение для продукта реакции. Очевидно, при распаде одной молекулы исходного вещества получается две молекулы продукта реакции. Таким образом, скорость роста концентрации *b* вещества В вдвое превышает скорость убывания функции *а*. Тем самым получаем кинетическое уравнение

****

Рассмотрим теперь реакцию второго порядка, т.е. ***бимолекулярную реакцию***. Таковой будет, в частности, ***реакция синтеза*** – объединение двух веществ в один продукт реакции

А1 + А2 → В. (6.4)

Примером подобной реакции служит образование углекислого газа за счет слияния молекулы угарного газа и атома кислорода CO + O → CO2.

Скорость изменения концентрации вещества В для реакции (6.4) прямо пропорциональна концентрации каждого из исходных веществ, а значит, и их произведению. Тогда кинетическое уравнение для продукта реакции принимает вид

****

Поскольку число молекул продукта реакции, появляющихся в единице объема за единицу времени, в точности равно числу молекул каждого из исходных веществ, вступивших в реакцию, скорости изменения концентраций *а*1 и *а*2 совпадают между собой и отличаются от скорости изменения концентрации продукта реакции только знаком. В результате получаем нелинейные кинетические уравнения



Предположим теперь, что вещества А1 и А2 в реакции (6.4) совпадают, т.е. рассматривается реакция

2А → В. (6.5)

Ее примером оказывается слияние двух атомов кислорода в одну молекулу: 2О → О2. Продукты реакции в стехиометрических уравнениях (6.4) и (6.5) одни и те же. Следовательно, уравнение относительно функции *b* в данном случае записываются так же, как и в предшествующем. Надо лишь иметь в виду, что исходные вещества А1 и А2для реакции (6.5) совпадают между собой. Приравнивая друг другу концентрации *а*1 и *а*2 в кинетическом уравнении относительно продукта реакции (6.5), получаем соотношение

****

Отметим, что на каждую вновь образовавшуюся молекулу вещества В согласно стехиометрическому уравнению (6.5) приходится по две молекулы исходного вещества. Тем самым скорость убывания концентрации последнего будет вдвое больше скорости возрастания функции *b*. Таким образом, соответствующее кинетическое уравнение принимает вид

****

Теперь мы уже накопили достаточное количество сил и можем, наконец, обратиться к химической реакции общего вида, характеризуемой стехиометрическим уравнением (6.1). Скорость изменения концентрации *bi*продукта реакции В*i* пропорциональна соответствующему коэффициенту *νi*, умноженному на произведение всех концентраций *aj* исходных веществ, возведенных в степень *μj*. В результате получаем кинетические уравнения

 (6.6)

Аналогично скорость изменения концентрации *ai* пропорционально взятому со знаком "минус" стехиометрическому коэффициенту *μi*, умноженному на произведение концентраций всех исходных веществ, возведенных в соответствующую степень. В результате получаем уравнение

 (6.7)

Справедливы следующие соотношения



Величина, стоящая в правой части этого выражения, называется ***скоростью химической реакции*** (6.1). Она показывает, насколько быстро меняются концентрации веществ, участвующих в данной реакции.

Уравнения (6.6), (6.7) пополняются начальными условиями

 (6.8)

где *ai*0, *bj*0 – начальные концентрации соответствующих веществ. Задача Коши (6.6) – (6.8) и будет математической моделью исследуемого процесса[[3]](#endnote-3). Решая ее, можно определить закон изменения со временем концентраций всех участвующих в реакции веществ в зависимости от константы скорости реакции *k* и всех начальных концентраций.

Отметим, что система уравнений (6.7) может быть решена вне зависимости от концентраций продуктов реакции. Определив значения концентраций *ai*, можно перейти к решению уравнений (6.6) с уже известными правыми частями, что является достаточно простой задачей. Ниже будет рассмотрены некоторые частные случаи реакции (6.1), допускающие проведение полного качественного анализа соответствующей системы кинетических уравнений.

***Химическая реакция характеризуется концентрациями   
исходных веществ и продуктов реакции.   
Скорость изменения концентраций всех веществ,   
положительная для продуктов реакции и отрицательная для исходных веществ пропорциональна произведению концентрации всех исходных веществ в степени,   
равной соответствующему стехиометрическому коэффициенту.***

#### **2. Мономолекулярная реакция**

Установим закон изменения концентраций для мономолекулярной реакции (6.2). Как уже отмечалось, математическая модель, данного процесса включает в себя дифференциальные уравнения



с начальными условиями

*a*(0) = *a*0; *bi*(0) = *bi*, *i* = 1,2.

Прежде всего, определим закон изменения концентрации исходного вещества из задачи Коши[[4]](#endnote-4)



Ее решение имеет вид *a*(*t*) = *a*0 exp(-*kt*). Таким образом, функция *а* экспоненциально убывает и при *t*→∞ стремится к нулю для любого начального состояния *a*0. Соответствующее уравнение имеет единственное положение равновесие (нулевое), которое оказывается асимптотически устойчивым.

Зная закон изменения концентрации исходного вещества, из соотношений

****

находим функцию



Очевидно, функции *bi* со временем возрастают, причем справедливо соотношение



Полученные результаты изображены на Рис. 6.1. Тем самым можно считать завершенным второй этап исследования – математический анализ рассматриваемой системы дифференциальных уравнений с соответствующими начальными условиями. Теперь остается лишь интерпретировать полученные результаты.

Мы видим, что концентрация исходного вещества со временем убывает, в то время как количество продуктов реакции монотонно растет, что естественно согласуется со здравым смыслом. Отметим, что скорость изменения всех величин стремится к нулю. По мере убывания концентрации исходного вещества все меньшее количество его молекул распадается, причем со временем всё исходное вещество благополучно прореагирует. В свою очередь, концентрации продуктов реакции неуклонно растут по мере убывания концентрации исходного вещества. На каждую распавшуюся молекулу исходного вещества, как известно, образуется по одной молекуле продуктов реакции. Таким образом, со временем концентрации продуктов реакции стремятся к сумме их начальной концентрации и начальной консультации исходного вещества.



Рис. 6.1. Изменение концентраций для мономолекулярной реакции.

Оценим влияние параметров процесса на ход реакции. Начальная концентрация исходного вещества качественно не влияет результаты. Чем она больше, тем больший запас молекул имеется, а значит, тем дольше будет происходить процесс распада (см. Рис. 6.1*а*). Однако всё вещество рано или поздно прореагирует, т.е. предельное значение концентрации исходного вещества не зависит от его начальной концентрации. В то же время, конечное значение продуктов реакции зависит от этой величины. Начальные значения продуктов реакции не оказывается никакого влияния на концентрацию исходного вещества и вызывает пропорциональное изменение концентрации продуктов реакции, поскольку на результат влияет исходное вещество (причина), но никак не продукты реакции (следствие). Чем выше константа скорости реакции, тем интенсивнее проходит реакция, а значит, тем больше молекул исходного вещества распадется в единицу времени. С возрастанием скорости реакции процессы распада происходят более интенсивно (см. Рис. 6.2.*b*). Понятно, что скорость реакции не оказывает совершенно никакого влияния на предельные значения всех веществ, но определяет крутизну соответствующих кривых, т.е. скорость выхода системы в равновесное состояние.



Рис. 6.2. Влияние параметров на концентрацию исходного вещества.

***Концентрация исходного вещества   
мономолекулярной реакции распада экспоненциально убывает до нуля.   
Концентрации продуктов реакции монотонно возрастают до величины,   
равной сумме начальных концентрации данного и исходного веществ.***

#### **3. Бимолекулярная реакция**

Рассмотрим более сложную реакцию синтеза А1+А2→В. Она описывается нелинейными дифференциальными уравнениями[[5]](#endnote-5)



с начальными условиями

*ai*(0) = *ai*0, *i* = 1,2; *b*(0) = *b*0.

Уравнения относительно концентрации исходных веществ не включают в себя функцию *b*. Тогда первые два уравнения рассматриваемой системы могут быть решены независимо от третьего. Из равенства  следует, что функции *а*1 и *а*2 могут отличаться лишь на константу, т.е. *а*2(*t*) = *a*1(*t*) + *c*, *t* ≥ 0. Из начальных условий определяется значение *c*=*a*20–*a*10. Исключив из первого кинетического уравнения функцию *a*2, получаем соотношение



В результате установим нелинейное дифференциальное уравнение

 (6.9)

называемое ***уравнением Бернулли***[[6]](#endnote-6).

Путем несложных преобразований[[7]](#endnote-7) можно установить, что решение этого уравнения с имеющимися начальными условиями определяется по формуле

****

где *λ* **=** *k*(*a*20–*a*10). Тогда, учитывая связь между концентрациями исходных веществ, находим функцию

****

Из равенства  и начальных условий определяем функцию *b*(*t*) = *b*0+*a*10–*a*1(*t*). Таким образом, концентрация продукта реакции равна

****

Итак, для рассматриваемой бимолекулярной реакции соответствующая система нелинейных дифференциальных уравнений допускает аналитическое решение[[8]](#endnote-8). Это обстоятельство позволяет провести полный качественный анализ системы без использования специального математического аппарата.

Предположим, что выполнено неравенство *a*20>*a*10, откуда следует, что *λ*>0. Это допущение не нарушает общности исследования, поскольку в качестве *A*2 мы вправе выбрать то из исходных веществ, у которого начальная концентрация выше. Определив предел

****

установим, что концентрация исходного вещества с меньшей начальной концентрацией экспоненциально убывает и со временем стремится к нулю. Следовательно, вещество *A*1 в конце концов все прореагирует (см. Рис. 6.3).



Рис. 6.3. Изменение концентраций для бимолекулярной реакции.

Найдем величину

****

Таким образом, концентрация второго исходного вещества убывает и стремится к разности начальных концентраций исходных веществ (см. Рис. 6.3). Поскольку на каждую молекулу вещества *A*1, вступившую в реакцию, приходится по одной молекуле вещества *A*2, наличие избытка второго вещества в начальный момент времени приводит к тому, что, когда практически все первое вещество вступит в реакцию, остается еще некоторое количество вещества *A*2, которому не с чем реагировать. Это количество естественно и равно разности начальных концентраций. В частности, при выполнении равенства *a*20 **=** *a*10 концентрации обоих веществ убывают по одному и тому же закону и стремятся к нулю.

Оценим изменение продукта реакции. Вычисляем предел

****

Итак, концентрация продукта реакции со временем растет и стремится к сумме его начальной концентрации и начальной концентрации вещества *A*1. Это объясняется тем обстоятельством, что общее количество молекул вещества *B*, образовавшееся в процессе реакции, в точности равно числу прореагировавших молекул каждого из исходных веществ. Мы знаем, что все молекулы вещества *A*1 рано или поздно вступят в реакцию. Следовательно, со временем концентрация продукта реакции возрастет как раз на величину начальной концентрации вещества *A*1.

***В процессе бимолекулярной реакции синтеза концентрация исходного вещества   
с меньшей начальной концентрацией монотонно уменьшаются до нуля,   
для вещества с большей начальной концентрацией –   
до разности начальных концентраций исходных веществ.***

***Концентрация продукта реакции монотонно возрастает до величины,   
равной сумме начальных концентраций   
продукта реакции и исходного вещества с меньшей начальной концентрацией.***

#### **4. Система реакций Лотки**

На практике чаще всего происходит не одна реакция, а целое семейство реакций. При этом конкретное химическое вещество может участвовать в нескольких реакциях одновременно, причем, как в качестве исходного вещества, так и в виде продукта реакции. В качестве примера рассмотрим систему химических реакций, характеризуемую стехиометрическими уравнениями Лотки

. (6.10)

Первые две реакции оказываются ***автокаталитическими***, т.е. продукты реакции (вещества X и Y)являются в то же время и исходными веществами.

При составлении соответствующих кинетических уравнений следует учитывать все реакции. Уравнения для исходного вещества А и продукта реакции *В*, участвующих в единственной реакции, записываются естественным образом:



Вещество Х является исходным для первой и второй реакции и продуктом в первой реакции. Тогда при оценке скорости изменения его концентрации следует учитывать ее суммарное изменение в каждой из реакций:



В результате получаем соотношение



Аналогичным образом записывается уравнение относительно концентрации вещества Y



Поскольку вещество В лишь образуется в процессе реакции, его концентрация неизменно возрастает и не входит в правые части полученных уравнений. Таким образом, при исследовании установленных соотношений его можно не рассматривать, считая, что это вещество выводится за пределы реактора. Исходное вещество А, напротив, постоянно расходуется, а его концентрация убывает, что неминуемо должно привести к замедлению всего процесса. Для поддержания реакции будем считать, что в системе наблюдается постоянный подвод вещества А, компенсирующий его расход.В этих условиях его концентрация остается неизменной, являясь параметром задачи. При сделанных предположениях процесс описывается следующей системой кинетических уравнений

 (6.11)

называемых ***уравнениями Вольтерра – Лотки***[[9]](#endnote-9).

Можно показать, что ее решения являются периодическими функциями (см. Рис. 6.4)[[10]](#endnote-10). Пусть, например, изначально концентрации обоих промежуточных веществ столь малы, что выполняются неравенства *k*2*у* < *k*1*a*, *k*2*х* < *k*3. Это означает, что первая и третья реакции (6.10) оказываются интенсивнее второй. Тогда согласно уравнениям (6.10) производная первой функции состояния положительна, а второй – отрицательна, т.е. процесс образования первого вещества в первой реакции преобладает над его распадом во второй реакции, а распад второго вещества во второй реакции преобладает над его образованием в третьей реакции. Вследствие этого мы наблюдаем возрастание концентрации первого вещества и снижение концентрации второго вещества (см. Рис. 6.4, этап I). Со временем первого вещества уже оказывается столь много, что выполняется неравенство *k*2*x* > *k*3. Это означает, синтез второго вещества во второй реакции начинает преобладать над его распадом в третьей реакции, вследствие чего мы наблюдаем рост концентрации обоих веществ (см. Рис. 6.4, этап II). Неминуемо наступает такой момент времени, когда второго вещества будет уже достаточно для выполнения неравенства *k*2*у* > *k*1*a*, т.е. для преобладания распада над синтезом первого вещества. На третьей стадии процесса мы наблюдаем снижение концентрации первого вещества при возрастании концентрации второго вещества. Как только первого вещества станет достаточно мало, будет вновь выполняться неравенство *k*2*х* < *k*3, а значит, распад второго вещества в третьей реакции будет преобладать над его синтезом во второй реакции. Тем самым наблюдается снижение обеих концентраций (см. Рис. 6.4, этап IV). Рано или поздно концентрация второго вещества снизится настолько, что будет выполняться неравенство *k*2 *у* < *k*1 *a* , и мы возвращаемся на первый этап процесса.

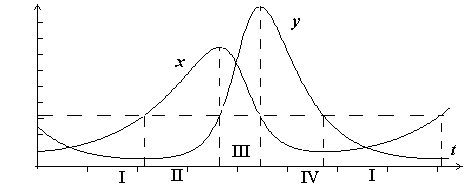


Рис. 6.4. Решение уравнений Вольтерра–Лотки.

Для нахождения положений равновесия системы достаточно приравнять нулю правые части уравнений (6.11). Получаемая в результате система алгебраических уравнений

 (6.12)

Она имеют два решения. Нулевое положение равновесия тривиально и не представляет особого интереса, поскольку она соответствует отсутствию рассматриваемых веществ. В этих условиях химические реакции отсутствуют. Существенно более интересно положение равновесие, соответствующее положительным значениям концентраций и являющееся центром. В этом случае образование каждого из веществ в одной из реакций уравновешивается его распадов в другой реакции.

**Задание 6.1. Модель Вольтерра – Лотки**. На основе численного решения системы (6.11) с некоторыми начальными условиями провести следующий анализ.

1. Задать в качестве начальных условий для системы (6.11) нулевые значения концентраций. Убедиться в том, что система действительно останется со временем в этом состоянии.

2. Выбрав достаточно малые значения начальных концентраций, убедиться в том, что система не стремится к нулевому положению равновесия. Тем самым данное положение равновесия оказывается неустойчивым[[11]](#endnote-11).

3. Задав произвольные значения начальных концентраций, убедиться в том, что состояние системы меняется периодически.

4. Меняя начальные состояния системы, обнаружить увеличение и уменьшение амплитуды колебания концентраций. Объяснить полученные результаты

5. Исходя из системы алгебраических уравнений (6.12), найти нетривиальное положение равновесия системы. Подбирая параметры системы так, чтобы начальные концентрации веществ соответствовали положению равновесию, с помощью компьютерного убедиться в том, что состояние системы действительно не будет меняться со временем.

6. Отклоняя значения начальных состояний системы от выбранных на предшествующем этапе, убедиться в том, что состояние системы остается в некоторой окрестности положения равновесия, но стремится к нулю. Этот эффект соответствует устойчивости по Ляпунову.

**Задание 6.2. Система химических реакций**. Записать математическую модель для следующей системы химических реакций:

***При моделировании системы химических реакций следует записать  
систему кинетических уравнений, учитывающих каждую из имеющихся реакций.***

***Для системы уравнений Вольтерра–Лотки имеются два положения равновесия,   
одно из которых (нулевое) не устойчиво, а второе (нетривиальное) устойчиво по Ляпунову.   
В последнем случае концентрации реагирующих веществ меняются со временем периодически.***

**Направление дальнейшей работы**. В последующей лекции мы обратимся к математическому моделированию задач биологии. При этом выяснится, что уравнения, характеризующие некоторые химические процессы имеют и биологическую интерпретацию.

### **ПРИЛОЖЕНИЕ**

Рассматриваются некоторые системы химических реакций, описываемых нелинейными дифференциальными уравнениями. Одна из них соответствует математической модели, называемой "*брюсселятором*", а вторая "*орегонатором*", а третья – "*химической ниши*". Совершенно неожиданным оказывается тот факт, что кинетические уравнения в последней модели описывают и процессы лазерного излучения.

#### **1. Брюсселятор**

Рассматривается следующая система химических реакций



При постоянном подводе исходных веществ A и B и отводе продуктов реакции D и E концентрации соответствующих веществ будут известными, и требуется установить лишь изменение со временем концентраций промежуточных веществ X и Y. Они описываются уравнениями[[12]](#endnote-12)



Система дополняется начальными условиями

*x*(0) = *x*0, *y*(0) = *y*0.

В зависимости от сочетания параметров здесь возможно положение равновесия, являющееся фокусом (устойчивым или неустойчивым), а также предельный цикл. В последнем случае, реализуемым при выполнении равенства **, решение уравнений со временем выходит на один и тот же периодический режим вне зависимости от выбора начального состояния[[13]](#endnote-13).

**Задание 6.2. Брюсселятор**. На основе численного решения системы провести следующий анализ.

1. Провести расчеты со следующими значениями параметров: *х*0 = 0.5, *у*0 = 0.5, *a* = 3,   
*b* = 5, *k*1 = 1.2, *k*2 = 0.7, *k*3 = 0.9,  *k*4 = 1. Убедиться в том, что со временем концентрации промежуточных веществ выходят на стационарный режим.

2. Провести расчеты при *х*0 = 5, оставив значение всех остальных параметров неизменными. Убедиться в том, что состояния системы неограниченно возрастают.

3. Провести расчеты со следующими значениями параметров системы: *х*0 = 3.4, *у*0 = 1.1,   
*a* = 3, *b* = 5, *k*1 = 0.5, *k*2 = 0.7,  *k*3 = 0.9, *k*4 = 1.2. Убедиться в том, что состояние системы меняется со временем периодически.

4. При тех же значениях коэффициентов уравнений и начальных состояниях *х*0 = 1.7,   
*у*0 = 3, обнаружить выход на периодический режим с возрастанием амплитуды. Обратить внимание, что процесс выходит на тот же колебательный режим, что и в предшествующем случае.

5. При тех же значениях коэффициентов уравнений и начальных состояниях *х*0 = 0.3,   
*у*0 = 0.3, обнаружить выход на периодический режим с убыванием амплитуды. Обратить внимание, что процесс выходит на тот же колебательный режим, что и в предшествующих случаях.

6. Дать интерпретацию всех результатов, полученных на предшествующих этапах.

#### **2. Орегонатор**

Брюсселятор описывает систему химических реакций, одна из которых реализуется в результате столкновения сразу трех молекул. С практической точки зрения эта ситуация маловероятна. Приведем пример системы реакций, не обладающей этим недостатком. Она предполагает наличие трех реагирующих веществ[[14]](#endnote-14). Рассматривается следующая система стехиометрических уравнений



где стехиометрический коэффициент f является параметром задачи. Здесь исходные вещества A и B постоянно подводятся в систему, а продукты реакции P и Q постоянно отводятся из нее. Их концентрации считаются известными и являются параметрами задачи. Соответствующая система кинетических уравнений имеет вид



Данная модель называется **орегонатором** и при определенном сочетании параметров имеет предельный цикл[[15]](#endnote-15).

**Задание 6.3. Орегонатор**. Провести следующий анализ системы.

1. Приравнивая нулю правые части уравнений, найти положения равновесия.
2. Задавая найденные на предшествующем шаге состояния системы в качестве начальных условий, убедиться, что это действительно положения равновесия.
3. Выбирая в качестве начальных состояний системы значения, достаточно близкие к установленным положениям равновесия, проверить, будут ли эти состояния устойчивыми.
4. Меняя параметры системы, с помощью компьютерного эксперимента обнаружить предельный цикл.
5. Выбрать в качестве начальных состояний системы точки на фазовой кривой, соответствующие предельному циклу. Убедиться в том, что система будет иметь периодическое решение.
6. Проверить экспериментально, является ли данный предельный цикл устойчивым.
7. Дать химическую интерпретацию всем результатам с предшествующих этапов.

#### **3. Химическая ниша**

Дана следующая система химических реакций:



Предполагается, что исходное вещество *А* постоянно подается в реактор извне так, что концентрация *а* остается неизменной. Продукты реакции *В*, *С* и *D* выводятся из реактора и не рассматриваются. Уравнения относительно промежуточных веществ *Х* и *Y* имеют следующий вид:



Получаемая модель называется "***химической нишей***".

Особый интерес представляет частный случай приведенной модели, в котором скорости реакций связаны следующем соотношением:  Тогда кинетические уравнения принимают вид



где  Эта система соответствует модели "***химической конкуренции***"[[16]](#endnote-16). С такими уравнениями мы еще встретимся неоднократно. В частности, в физике они описывают процесс лазерного излечения.

#### **4. Модели лазерного излучения**

Опишем модель "физической конкуренции", связанной с лазерным излучением[[17]](#endnote-17). В процессе внешнего возбуждения атомов (накачки) ***лазер*** испускает фотоны. ***Число фотонов*** *х* выбирается в качестве функции состояния системы. Скорость изменения этой величины складывается из прироста фотонов за счет стимулирующего излучения, связанного с возбуждением атомов, и потерь в силу ухода фотонов за пределы системы. Таким образом, справедливо соотношение



где *α* – параметр, называемый коэффициентом усиления, *Т* – время нахождения фотона в системе, *Х* – число возбужденных атомов[[18]](#endnote-18).

В отсутствии испускания фотонов число возбужденных атомов остается неизменным (за счет постоянной внешней накачки) и равным некоторому значению *Х*0. При излучении фотона возбужденный атом возвращается к более стабильному состоянию. Тем самым количество возбужденных атомов уменьшается на величину, пропорциональную числу фотонов, т.е. *Х=Х*0–*βх*, где *β* – некоторый коэффициент пропорциональности. В результате получаем



где *γ* = *αβ*, *ε* = *αХ*0 – 1/*Т*. Такое же уравнение получается и при моделировании системы химических реакций А + Х → 2Х, Х → В при условии постоянного подвода вещества А.Таким образом, имеется несомненная аналогия между процессами в химическом реакторе и лазере (см. Таблица 6.1)[[19]](#endnote-19).

Таблица 6.1. Аналогия между химическими и физическими процессами.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **характеристика** | химия | физика |
| объект | реактор | лазер |
| функция состояния | концентрация вещества | число фотонов |
| прирост состояния | синтез вещества | генерация фотонов |
| убыль состояния | распад вещества | уход фотонов |

Установленное выше уравнение характерно для одномодового лазера, испускающего фотоны одной и той же длины волны. Для многомодового лазера имеется несколько сортов фотонов, различающихся по своим свойствам. При наличии двух мод состояние системы описывается количеством фотонов *х* и *у* первого и второго типов. Повторяя предшествующие рассуждения, получаем систему



где все параметры имеют тот же физический смысл, что и в предшествующем случае. Число возбужденных атомов в данном случае равно *Х = Х*0 – *β*1*х* – *β*2*у.* В результате установим уравнения



где *εi* = *αiХ*0 – 1/*Тi*, *i* = 1,2. Полученные соотношения соответствуют модели "химическая конкуренция".

### **КОММЕНТАРИИ**

1. Математические модели задач химической кинетики рассматриваются, например, в книгах Batuner, Chorkendorff, Ebert, Emanuel, Erdi, Gorban, Haken, Kafarov, Khitrin, Laidler, Lewis, Murray, Nicolis, Prigogine, Pushkareva, Rasmuson, Witelski. [↑](#endnote-ref-1)
2. Естественно, одновременное участие в единичной реакции значительного количества крайне маловероятно. Обычно взаимодействуют не более двух молекул исходных веществ. Однако в данном случае для нас представляет интерес вывод математической модели процесса для общего случая. [↑](#endnote-ref-2)
3. В Лекции № 11 будет показано, что описание химических реакции с учетом диффузии реагирующих веществ в некоторой пространственной области осуществляется с помощью уравнений с частными производными. При этом течение химических реакций описывается уже известным способом, а изменение концентрации за счет диффузии, как это делается при исследовании процессов переноса. [↑](#endnote-ref-3)
4. Мы имеем здесь дело с линейным однородным уравнением первого порядка. Уравнение ***однородно***, если после переноса всех слагаемых, включающих в себя неизвестные величины, в его левую часть, в правой части получилось бы число 0. В частности, уравнение относительно концентрации *a* мономолекулярной реакции может быть записано в виде  Приведем пример линейным неоднородным уравнением первого порядка:

   Оно описывает ***теплообмен с окружающей средой*** и характеризует тепловой поток через поверхность площади *S*, где *T* – температура, *c* – коэффициент теплоемкости, *T*0 – температура окружающей среды, *α* – коэффициент теплоотдачи. Действительно, перенося выражение, включающее неизвестную функцию состояния *T* в левую часть уравнения, получаем равенство  в правой части которого находится ненулевое выражение. Отметим, что процессы переноса тепла более подробно изучаются в Лекции № 10. [↑](#endnote-ref-4)
5. В лекции № 11 реакция синтеза будет описана для случая, когда рассматриваемые вещества неравномерно распределены по некоторой области. Это явление описывается системой нелинейных уравнений в частных производных. [↑](#endnote-ref-5)
6. Общий вид ***уравнения Бернулли***

   где степень *n* отлична от нуля и единицы.Уравнение Бернулли допускает аналитическим решением даже в общем виде. При *n=*2 уравнение Бернулли является частным случаем ***уравнения Риккати***. Это относится, в частности, к рассматриваемому в последующих лекциях уравнению Ферхюльста. С уравнением Бернулли и методами его исследования можно познакомиться, например, в Hartman. [↑](#endnote-ref-6)
7. С целью упрощения полученного выражения введем новую неизвестную функцию *x*(*t*)=*a*1(*t*)-1. Справедливы равенства Подставляя эти величины в соотношение (6.9), будем иметь линейное дифференциальное уравнение

   которое имеет решение ****где *с*' – некоторая константа. В результате находим общее решение уравнения (6.9)

   Полагая *t* **=** 0, пользуясь начальными условиями и учитывая вид константы *с*, определим значение

   ****

   Тогда концентрация вещества *А*1 будет изменяться по закону

   ****

   где *λ* **=** *k*(*a*20–*a*10). [↑](#endnote-ref-7)
8. Отметим, что получение аналитического решения нелинейной системы за счет ее сведения к линейному уравнению с помощью удачной замены переменных следует признать исключительной удачей, свидетельствующей об относительной простоте исследуемой задачи (в частности, ее решение оказалось строго монотонным, что совершенно не характерно для систем общей природы). Типичные нелинейные уравнения в принципе не сводимы к линейным, что не исключает возможности их качественного, а тем более, количественного анализа. [↑](#endnote-ref-8)
9. В последующей лекции будет показано, что с уравнениями Вольтерра–Лотки связана популярная биологическая модель "хищник – жертва". В дальнейшем будет установлено, что рассматриваемым системам уравнений можно придать биологическую, экономическую и даже социально-политическую интерпретацию. [↑](#endnote-ref-9)
10. Подробный анализ системы уравнений Вольтерра–Лотки проводится в Лекции № 6. [↑](#endnote-ref-10)
11. Можно убедиться, что оно является седлом. [↑](#endnote-ref-11)
12. Полученная система уравнений рассматривалась в предшествующей лекции. [↑](#endnote-ref-12)
13. Колебательные химические реакции действительно наблюдаются экспериментально. Это характерно, например, для реакции Белоусова–Жаботинского, см., например, Field, Hudson. При этом некоторые параметры процесса (концентрация компонентов, цвет, температура и др.) изменяются периодически, образуя сложную пространственно-временную структуру. Естественно, для более полного математического описания этих процессов требуется учитывать диффузию реагирующих веществ, изменение температуры в рассматриваемой области и др. (см. Лекция № 11), связанные с изменением функций состояния системы не только со временем, но и в пространстве. В результате математическая модель процесса будет представлять собой систему уравнений с частными производными, см. Winfree. [↑](#endnote-ref-13)
14. Можно показать, что в системах, включающих лишь два реагента, вступающих только в бимолекулярные реакции, предельных циклов не существует.   [↑](#endnote-ref-14)
15. Об орегонаторе см. Field. [↑](#endnote-ref-15)
16. Смысл названий "*химическая ниша*" и "*химическая конкуренция*" прояснится в последующих лекциях, где указанные системы уравнений получат другую интерпретацию. Там же будет проведен полный анализ рассматриваемых уравнений. [↑](#endnote-ref-16)
17. Задачи лазерного излучения рассматриваются, например, в Maitland, Silfvast. [↑](#endnote-ref-17)
18. Математические модели лазерного излучения приводятся, например, в Haken. [↑](#endnote-ref-18)
19. В последующей лекции будет показано, что модель одномодового лазера и указанной системы реакций соответствует уравнению Ферхюльста, описывающему также изменению численности биологического вида в условиях ограниченности пищи. [↑](#endnote-ref-19)