A reakciókinetika differenciálegyenleteiről

Periodikus megoldások és szélsőértékek

Póta György

DE TTK Fizikai Kémiai Tanszék

2012. november 13.

A reakciókinetikáról röviden

- A reakciókinetika [1, 2, 3]
  - az összetevő anyagfajták és a lejátszódó reakciók ismeretében a reagáló elegyek összetételének időbeli változását írja le (direkt feladat)**
  - a reagáló elegy kémiai elemzésével, az összetevő anyagfajták koncentráció-idő függvényeinek mérésével meghatározza a lejátszódó reakciókat (inverz feladat)
  - egyszerűsíti a sokreakciós mechanizmusokat, megállapítja az adott modellezési cél szempontjából fontos és elhagyható reakciókat
  - anyagszerkezeti számításokkal meghatározza egy-egy reakció lejátszódásának módját molekuláris szinten (átfedés a kvantumkémiával)
  - sztochasztikus megközelítése: a reakciókat részecskék véletlen jellegű, meghatározott valószínűségű találkozásával írja le

Példa

$$\begin{array}{ll} \mathrm{A} + 2\mathrm{X} \to 3\mathrm{X}; & w_0 = k_0 a x^2 \\ \mathrm{X} \to \mathrm{Y}; & w_1 = k_1 x \\ \mathrm{Y} \to \mathrm{Z}; & w_2 = k_2 y \\ 2\mathrm{Z} \to \mathrm{P}; & w_3 = k_3 z \end{array}$$

$$\begin{aligned} \dot{x} &= w_0 - w_1 = k_0 a x^2 - k_1 x \\ \dot{y} &= w_1 - w_2 = k_1 x - k_2 y \\ \dot{z} &= w_2 - 2w_3 = k_2 y - 2k_3 z \\ \dot{a} &= -w_0 = -k_0 a x^2 \\ \dot{p} &= w_3 = k_3 z \end{aligned}$$

- A modellbe felvett reakcióktól és sebességi egyenletektől függően a jelenség(kör) különböző részletességű, pontosságú leírását kapjuk
- Elvárás: a nemnegatív kezdeti feltételekből induló megoldások minden $t \geq 0$ értékre értelmezve legyenek és nemnegatívak maradjanak

Polinomiális és kinetikai differenciálegyenletek

- Polinom alakú sebességi egyenletek esetén polinomiális jobb oldalú kinetikai differenciálegyenlet-rendszert kapunk
- „Kinetikai típusú" rendszer: az x-re vonatkozó kinetikai differenciálegyenlet jobb oldalán a negatív tagokban x-nek is szerepelnie kell
- „Kinetikai típusú" rendszer:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= 1 - x + 3x^2 - 4xy + z \\ \dot{y} &= y - y^2 + xy + x + xz \\ \dot{z} &= -z + y + xz \end{aligned}$$

- „Nem kinetikai típusú" ($\surd$ tagok):

$$\begin{aligned} \dot{x} &= 1 - x + 3x^2 - 4xy - z\surd \\ \dot{y} &= y - y^2 + xy + x - xz\surd \\ \dot{z} &= -z - y\surd + xz \end{aligned}$$

Analitikus megoldás - példa

$$\begin{array}{ll} \mathrm{2A} \rightarrow \mathrm{B}; & w_1 = k_1 a^2 \\ \mathrm{B} \rightarrow \mathrm{C} & w_2 = k_2 b \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \dot{a} = -2k_1 a^2; & a(0) = a_0 \\ \dot{b} = k_1 a^2 - k_2 b; & b(0) = 0 \end{array}$$

$$\dot{b}(t) = k_1 \left(\frac{a_0}{2a_0 k_1 t + 1} \right)^2 - k_2 b(t);\ b(0) = 0$$

$$\begin{aligned} b(t) &= \frac{a_0 \mathrm{e}^{-\alpha}}{2\mathrm{e}^{\alpha(\tau-1)}} \int_1^\tau \frac{\mathrm{e}^{\alpha x}}{x^2} \mathrm{d}x = \frac{a_0 \mathrm{e}^{-\alpha}}{2\mathrm{e}^{\alpha(\tau-1)}} \cdot \\ &\cdot \left\{ \mathrm{e}^\alpha - \frac{\mathrm{e}^{\alpha\tau}}{\tau} + \alpha \left[\ln \tau + \frac{\alpha(\tau-1)}{1 \cdot 1!} + \right.\right. \\ &+ \left.\left. \frac{\alpha^2 (\tau^2 - 1)}{2 \cdot 2!} + \frac{\alpha^3 (\tau^3 - 1)}{3 \cdot 3!} + \dots \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\alpha = \frac{k_2}{2k_1 a_0};\ \tau = 2k_1 a_0 t + 1$$

Numerikus megoldás - példa

- A kinetikai differenciálegyenlet-rendszerek - főleg a valós, bonyolult viselkedésű rendszerek leírására szolgálók - ún. „merev” (stiff) tulajdonságúak lehetnek ⇒ speciális numerikus eljárások
- Szoftver:
  - XPP/XPP-AUT, ingyenes, http://www.math.pitt.edu/~bard/xpp/xpp.html
  - DFIELD & PPLANE, tanulmányi célokra ingyenes, http://math.rice.edu/~dfield/dfpp.html

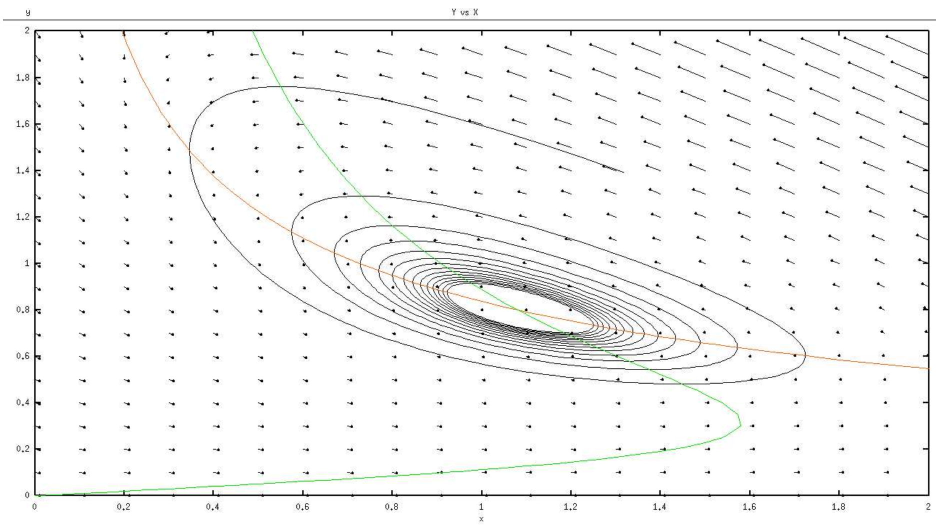
Kvalitatív vizsgálat

- A rendszer megoldása nélkül igyekszünk felderíteni a megoldások „jellegét”, „kvalitatív” tulajdonságait
- Stacionárius állapotok stabilitása, periodikus megoldások létezése, stabilitása stb.
- A differenciálegyenletek kvalitatív elmélete [4, 5, 6] matematikailag fejlett, jól kidolgozott, jól alkalmazható diszciplína

A fázissík - példa

Autocatalator [7, p. 91]: $\mu = 0,8;\ \rho = 10$

$$\dot{x} = \mu - xy^2 - \frac{x}{\rho}$$
$$\dot{y} = xy^2 + \frac{x}{\rho} - y$$



Oszcilláló reakciók

- Anyagáramlásra nézve zárt rendszerben: a kiindulási anyagok fogynak, a termékek szaporodnak, a köztitermékek többször egymás után szaporodnak és fogynak; a köztitermékek koncentráció-idő görbéje számos maximumot és minimumot mutat
- Anyagáramlásra nézve nyitott rendszerben: matematikai értelemben periodikus koncentráció-idő görbék léphetnek fel, ha a reaktánsok tápáramát fenntartjuk

Belouszov-Zsabotyinszkij-reakció

- Az oszcilláló reakciók „prototípusa”: Belouszov-Zsabotyinszkij (BZ)-reakció: bromátionok malonsavat oxidálnak erősen kénsavas közegben, Ce(III)/Ce(IV) és/vagy ferroin katalizátor jelenlétében, miközben brómozódás is történik
- BZ-videó megtekinthető:
  - http://www.uni-regensburg.de/Fakultaeten/nat_Fak_IV/Organische_Chemie/Didaktik/Keusch/D-Video-e.htm
  - Keressük ki az oldalon: Belousov-Zhabotinsky-Reaction

A vizsgálandó rendszer

Egyenletek:

$$\begin{aligned}\dot{x} &= k_0 \pm k_1 x + k_2 y - k_3 x^2 \pm k_4 xy + k_5 y^2 \\ \dot{y} &= c_0 \pm c_1 y + c_2 x - c_3 y^2 \pm c_4 yx + c_5 x^2,\end{aligned}$$

ahol $x, y > 0$, $k_i, c_i \geq 0$ és a jobb oldalak nem lehetnek azonosan zérusok

Kémiai reakciók: a táblázatban X és Y felcserélhetők

$\mathrm{A} \to \mathrm{X}$	$[\mathrm{A}] = \text{áll}$	k_0
$\mathrm{B} + \mathrm{X} \to 2\mathrm{X}$	$[\mathrm{B}] = \text{áll}$	$+k_1 x$
$\mathrm{X} \to \mathrm{P}$, $\mathrm{C} + \mathrm{X} \to \mathrm{P}$	$[\mathrm{C}] = \text{áll}$	$-k_1 x$
$\mathrm{Y} \to \mathrm{X}$, $\mathrm{D} + \mathrm{Y} \to \mathrm{X}$	$[\mathrm{D}] = \text{áll}$	$+k_2 y$
$2\mathrm{X} \to \mathrm{Q}$		$-k_3 x^2$
$\mathrm{X} + \mathrm{Y} \to \mathrm{P}$		$-k_4 xy$
$\mathrm{X} + \mathrm{Y} \to 2\mathrm{X}$		$+k_4 xy$
$2\mathrm{Y} \to \mathrm{X}$		$+k_5 y^2$

A Dulac-kritérium

Tétel

(Dulac-kritérium) Legyen

$$\dot{x} = P(x, y);\ \dot{y} = Q(x, y) \tag{1}$$

a $W \subset \mathbb{R}^2$ nyílt halmazon értelmezett, analitikus rendszer és legyen $G \subset W$ egyszeresen összefüggő tartomány. Ha létezik olyan folytonosan differenciálható $B : G \to \mathbb{R}$ függvény, amelyre a

$$D = \frac{\partial(BP)}{\partial x} + \frac{\partial(BQ)}{\partial y}$$

kifejezés állandó előjelű a G tartományon, akkor G nem tartalmaz az (1) rendszer trajektóriájából álló egyszerű zárt görbét.

Bizonyítás.

[6, p. 226]

$\square$

Az autokatalízis szükségessége

Tegyük fel, hogy rendszerünkben $-k_1, -k_4$ és $-c_1, -c_4$ szerepel. Azaz nincs $\mathrm{A} + \mathrm{X} \to 2\mathrm{X}$, $\mathrm{X} + \mathrm{Y} \to 2\mathrm{X}$, $\mathrm{B} + \mathrm{Y} \to 2\mathrm{Y}$, $\mathrm{X} + \mathrm{Y} \to 2\mathrm{Y}$ típusú „autokatalitikus" reakció. Ekkor a $B(x, y) = 1$ választással

$$D(x, y) = -\left(k_1 + 2k_3x + k_4y + c_1 + 2c_3y + c_4x\right),$$

ami a pozitív negyedben vagy mindenütt negatív vagy mindenütt 0. Ha mindenütt negatív, akkor a Bendixson-kritérium értelmében nincs zárt trajektória. Ha mindenütt 0, akkor minden k_i és c_i eltűnik a kifejezésből. Ekkor azonban

$$\begin{aligned} \dot{x} &= k_0 + k_2y + k_5y^2 \\ \dot{x} &= c_0 + c_2x + c_5x^2, \end{aligned}$$

ahol a jobb oldalak a pozitív negyedben mindenütt pozitívak. Így nem lehet zárt trajektória [7, p. 92].

Az oszcilláló rendszerek alakja

Legyen $B(x, y) = \dfrac{1}{xy}$. Ekkor a Dulac-kritériumban

$$\begin{aligned} D(x, y) &= -\left(\frac{k_0}{x^2y} + \frac{k_2}{x^2} + \frac{k_3}{y} + \frac{k_5y}{x^2} + ,\right. \\ &+ \left.\frac{c_0}{y^2x} + \frac{c_2}{y^2} + \frac{c_3}{x} + \frac{c_5x}{y^2}\right) \end{aligned}$$

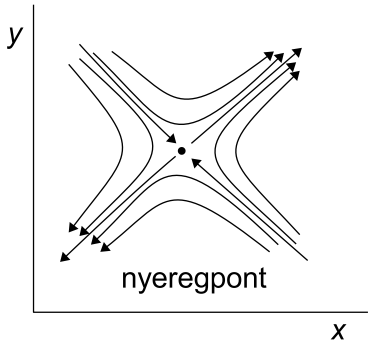
ami a pozitív negyedben vagy mindenütt negatív vagy mindenütt 0. Ha mindenütt negatív, akkor a Dulac-kritérium szerint nincs zárt trajektória. Ha mindenütt 0, akkor a benne levő összes k_i, c_i eltűnik, azaz

$$\begin{aligned} \dot{x} &= \pm k_1x \pm k_4xy \\ \dot{y} &= \pm c_1y \pm c_4yx. \end{aligned}$$

Tehát csak az ilyen alakú rendszereknek lehet zárt trajektóriájuk a pozitív negyedben [7, p. 92].

További rendszerek kizárása

- Ha $\dot{x}$ és/vagy $\dot{y}$ állandó előjelű az (x, y) megoldás teljes értelmezési tartományán, akkor a megoldás legalább egyik komponense monoton $\Rightarrow$ nyilvánvalóan nem lehet periodikus megoldás
- Ha egy zárt trajektória belseje benne van a rendszer értelmezési tartományában, akkor a rendszernek van stacionárius pontja a zárt trajektória belsejében; ha egy van, akkor az nem lehet nyeregpont [6, pp. 205-219]



Az oszcilláló Lotka–Volterra-modell „unicitása"

Az előzőeket alkalmazva kideríthető, hogy a pozitív negyedben csak az

$$\begin{aligned} \dot{x} &= k_1 x - k_4 xy \\ \dot{y} &= -c_1 y + c_4 yx \end{aligned} \qquad \begin{aligned} \dot{x} &= -k_1 x + k_4 xy \\ \dot{y} &= c_1 y - c_4 yx \end{aligned}$$

rendszereknek lehet zárt trajektóriájuk [7, p. 92], ahol egyik k_i és c_i sem 0. Mindkét rendszer (a jelöléstől eltekintve) az

$$\begin{array}{ll} \mathrm{A} + \mathrm{X} \to 2\mathrm{X} & w_1 = k_1 a x \\ \mathrm{X} + \mathrm{Y} \to 2\mathrm{Y} & w_2 = k_2 x y \\ \mathrm{Y} \to \mathrm{P} & w_3 = k_3 y \end{array}$$

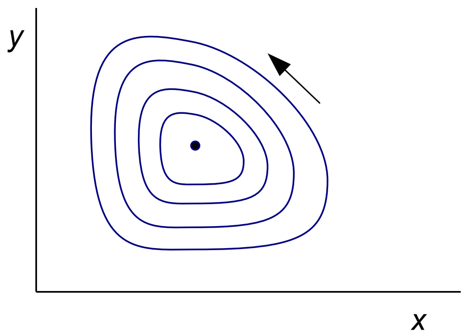
Lotka–Volterra-modellnek felel meg.

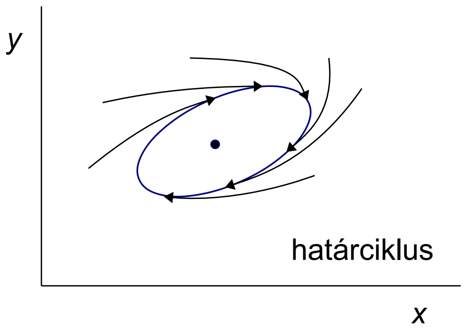
A Lotka–Volterra-modell zárt trajektóriái

Igazolható, hogy az

$$\begin{aligned}\dot{x} &= k_1x - k_4xy\\ \dot{y} &= -c_1y + c_4yx\end{aligned}$$

rendszernek a pozitív negyedben minden trajektóriája zárt [5, p. 258]; vö. a jobb oldali ábrával





Magasabb rendű reakciók

- Az <u>aláhúzott</u> tagok kívül esnek a korábban előírtakon
- Brusselator [7, p. 86]: a, b, k_1, k_2, k_3, k_4 pozitív állandók,határciklus

$$\begin{aligned}\dot{x} &= k_1a + \underline{k_2x^2y} - k_3bx - k_4x\\ \dot{y} &= k_3bx - \underline{k_2x^2y}\end{aligned}$$

- Autocatalator [7, p. 91]: a, b, k_0, k_1, k_2, k_3 pozitív állandók, határciklus

$$\begin{aligned}\dot{x} &= k_0a - \underline{k_1xy^2} - k_3x\\ \dot{y} &= \underline{k_1xy^2} - k_2y + k_3x\end{aligned}$$

- Escher-modell [8]: $a, c, d, k_1, k_2, \dots, k_5,\ k_3', k_5',\ k_1a - 2k_3$ pozitív állandók, két határciklus

$$\begin{aligned}\dot{x} &= \underline{(k_1a - 2k_3)x^2} - k_2xy + 2k_3'y^2 -\\ &\quad -k_5x + k_4cy + k_5'd\\ \dot{y} &= 2k_3x^2 - k_2xy - 2k_3'y^2\end{aligned}$$

Háromváltozós rendszerek – 1

Általánosított rendszer:

$$
\begin{aligned}
\dot{x} &= k_0 \pm k_1 x + k_2 y + k_3 z \pm k_4 xy \pm k_5 xz - k_6 x^2 + \\
&+ k_7 y^2 + k_8 z^2 \\
\dot{y} &= c_0 \pm c_1 y + c_2 x + c_3 z \pm c_4 yx \pm c_5 yz - c_6 y^2 + \\
&+ c_7 x^2 + c_8 z^2 \\
\dot{z} &= d_0 \pm d_1 z + d_2 x + d_3 y \pm d_4 zx \pm d_5 zy - d_6 z^2 + \\
&+ d_7 x^2 + d_8 y^2
\end{aligned}
$$

Háromváltozós rendszerek – 2

- Az adott osztályban egynél több polinomiális oszcilláló modell ismeretes; példák:
  - Oregonátor (a BZ-reakció modellje) [7, p. 87]: a,b, $k_1, k_2, \ldots, k_5$, f pozitív állandók

$$
\begin{aligned}
\dot{x} &= k_1 ay - k_2 xy + k_3 bx - 2k_4 x^2 \\
\dot{y} &= -k_1 ay - k_2 xy + fk_5 z \\
\dot{z} &= k_3 bx - k_5 z
\end{aligned}
$$

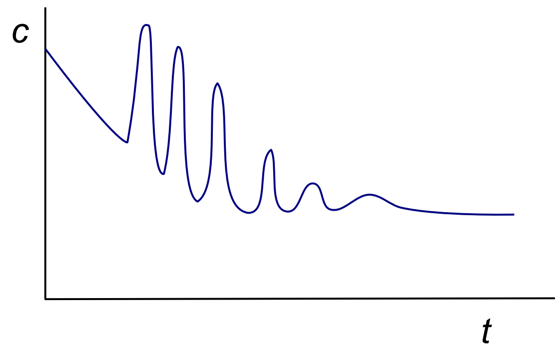
  - Autokatalitikus háromszög-reakció [9, p. 363]: k_1, k_2, k_3 pozitív állandók

$$
\begin{aligned}
\dot{x} &= -k_1 xy + k_3 xz \\
\dot{y} &= -k_2 yz + k_1 xy \\
\dot{z} &= -k_3 xz + k_2 yz
\end{aligned}
$$

- Nyitott kérdések: Adott dimenzióban hány oszcilláló modell van? Melyek ezek a modellek?

Motiváció

- Szigorú periodicitás csak anyag ki- és beáramlása esetén, nyílt rendszerekben várható
- Anyagáramra nézve zárt rendszerekben időleges oszcilláció (adott megoldásnál véges sok szélsőérték) léphet fel
- Oszcilláció: nem periodikus megoldás, hanem több szélsőérték?



Elsőrendű rendszerek

- Egyenletek:

$$\dot{c}_i = \sum_{j=1}^{K} k_{ij} c_j; \;\; i = 1, 2, \ldots, K$$

- Feltevés: zárt elsőrendű reakciórendszer, a $\mathbf{K} = \{k_{ij}\}$ mátrix sajátértékei valósak
- Állítás: K komponensű rendszerben bármelyik koncentráció-idő görbén legfeljebb $K-2$ helyi szélsőérték léphet fel
- Bizonyítás [11] módja: a megoldás előállítása, szélsőérték-vizsgálat

Sorozatos elsőrendű reakciók

$$\mathrm{A}_1 \to \mathrm{A}_2 \to \ldots \to \mathrm{A}_K$$
$$\dot{c}_1 = -k_1 c_1$$
$$\dot{c}_2 = k_1 c_1 - k_2 c_2; \ldots; \dot{c}_{K-1} = k_{K-2} c_{K-2} - k_{K-1} c_{K-1}$$
$$\dot{c}_K = k_{K-1} c_{K-1}$$
$$\mathrm{e}^{-k_j t} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left(\dot{c}_j(t) \mathrm{e}^{k_j t} \right) = \ddot{c}_j(t) + k_j \dot{c}_j(t) = k_{j-1} \dot{c}_{j-1}(t) \qquad (2)$$
$$j = 2, 3, \ldots, K-1$$

A (2) egyenletből: $\dot{c}_j$ zérushelyeinek száma legfeljebb 1-gyel nagyobb, mint $\dot{c}_{j-1}$ zérushelyeinek a száma, különben a középérték-tétellel ellentmondásba kerülünk. Tehát a helyi szélsőértékek maximális száma: $c_1 : 0$, $c_2 : 1$, $c_3 : 2$, ..., $c_{K-1} : K-2$, $c_K : 0$ [12]

Egyszerű nemlineáris rendszer

$$\begin{array}{ll} \mathrm{A} \to \mathrm{X} & w_1 = k_1 a \\ 2\mathrm{X} \to \mathrm{P} & w_2 = k_2 x^2 \end{array}$$

$$\begin{array}{rl} \dot{a} = -k_1 a; & a(0) = a_0 > 0 \\ \dot{x} = k_1 a - 2k_2 x^2; & x(0) = x_0 \geq 0 \end{array}$$

$$\dot{x}(t) = k_1 a_0 \mathrm{e}^{-k_1 t} - 2k_2 x^2(t)$$

$$\ddot{x}(t) = -k_1^2 a_0 \mathrm{e}^{-k_1 t} - 2k_2 x(t) \dot{x}(t)$$

Ha $\dot{x}(\tau) = 0$, akkor $\ddot{x}(\tau) < 0 \Rightarrow$ minden helyi szélsőérték maximum $\Rightarrow$legfeljebb 1 helyi szélsőérték?

Nyitott kérdések

- Mely reakciórendszerek azok, amelyekben - az elsőrendűekhez hasonlóan - a koncentráció-szélsőértékek számának van felső korlátja és az nem függ sem a paraméterektől sem pedig a kezdeti feltételektől?
- Mely reakciórendszerek azok - az elsőrendűeken kívül -, amelyekben a koncentráció-szélsőértékek számának van felső korlátja és az független a kezdeti feltételektől?
- Vannak-e olyan reakciórendszerek, amelyekben a koncentráció-szélsőértékek számának nincs felső korlátja, hanem az a kezdeti koncentrációk alkalmas megválasztásával (elvileg) korlátlanul nőhet? Ha vannak, melyek ezek a rendszerek?

Hivatkozások – 1

[1] P. W. Atkins: Fizikai kémia I-III, NTK, Budapest 2002

[2] M.J. Pilling, P.W. Seakins: Reakciókinetika, NTK, Budapest 1997

[3] Turányi Tamás: Reakciómechanizmusok vizsgálata Akadémiai Kiadó, Budapest 2010

[4] Simon L. Péter, Tóth János: Differenciálegyenletek /Bevezetés az elméletbe és az alkalmazásokba, Typotex, Budapest 2005

[5] M. W. Hirsch and S. Smale: Differential Equations, Dynamical Systems and Linear Algebra, Acad. Press, New York 1974

[6] Andronov et al: Kacsesztvennaja tyeorija dinamicseszkih szisztem vtorovo porjadka, Nauka, Moszkva 1966

Hivatkozások – 2

[7] Bazsa György (szerk.): Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben, Debrecen-Budapest-Gödöllő, 1992

[8] C. Escher: Chem. Phys. 63, 337 (1981)

[9] A. I. Volpert, Sz. I. Hugyajev: Analiz v klasszah razrivnüh funkcij i uravnyenyija matematicseszkoj fiziki, Nauka, Moszkva, 1975

[10] A I. Vol'pert, S. I. Hudjaev: Analysis in Classes of Discontinuous Functions and Equations of Mathematical Physics, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht 1985

[11] Gy. Póta: React. Kinet. Catal. Lett. 17, 35 (1981)

[12] G. Póta: Mathematical Problems for Chemistry Students, Elsevier, Amsterdam, 2006