Управляемые системы, ИМ, ИК СО АН СССР 1969 г. выпуск 2.
УДК.519.95.

ОБ УСТАНОВЛЕНИИ РЕШЕНИЙ ОДНОЙ СИСТЕМЫ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

С.И.Спивак

В работе будет исследоваться асимптотическое поведение решений одной системы дифференциальных уравнений, описывающих кинетику гомогенных химических систем. При этом будем пользоваться математическим описанием данных систем, введенном Вэем /Wei/ [I], Аррисом /Arris / [2] и М.Д.Корзухиным [3].

В дальнейшем x_i будут обозначать концентрации реагирующих веществ β_i^k и $\gamma_i^{k\ell}$ - постоянные коэффициенты, константы реакции, соответственно.

Согласно [3] химической системой называется система вида:

$$\dot{x}_i = \sum_{k=1}^{n} \beta_i^k x_k + \sum_{k=1}^{n} \sum_{\ell=1}^{n} \gamma_i^{k\ell} x_k x_\ell, \quad i = 1,\dots,n, \qquad /1/$$

удовлетворяющая следующим условиям:

$$а/\ \beta_i^k \geq 0;\ \gamma_i^{k\ell} \geq 0;\ i \neq k;\ i \neq \ell; \qquad /2/$$

$$б/\ \beta_i^i \leq 0;\ \gamma_i^{i\ell} \leq 0;\ \gamma_i^{\ell i} \leq 0; \qquad /3/$$

в/ существуют $\mu_i > 0$ /μ_i - молекулярные веса/, такие, что

$$\sum_{i=1}^{n} \mu_i \dot{x}_i \equiv 0$$

или

$$\sum_{i=1}^{n} \mu_i x_i \equiv const \qquad /4/$$

справедливо для любого решения системы /1/ /закон сохранения массы/. Без ограничения общности можно рассматривать решения системы /1/, для которых

$$\sum_{i=1}^{n} \mu_i x_i \equiv 1. \qquad /4а/$$

Легко показать, что для любых начальных данных, таких что $0 < x_i(0)\mu_i < 1$ /$i = 1,\dots,n$/, будет выполняться условие $0 < x_i \mu_i < 1$ $(i = 1,\dots,n)$ для любого $0 < t < \infty$, что является естественным и с физической точки зрения /положительность и ограниченность концентраций/.

В случае, если в /1/ отсутствуют нелинейные члены, то говорят, что /1/ описывает систему реакций первого порядка, в противном случае-систему реакций второго порядка.

Математическому исследованию колебательных химических реакций, т.е. качественному исследованию решений систем вида /1/, посвящен ряд работ. Гирон /Hiron / в [4] а также Вэй /Wei / и Протер /Proter/

в [5] показали, что для произвольной системы химических реакций первого порядка колебания невозможны, а возможно лишь монотонное приближение к положению равновесия, т.е. установление.

Для системы химических реакций второго порядка Д.А.Франк-Каменецким в его книге [6], а также А.М.Жаботинским в его обзорной работе [7] приводятся примеры системы двух дифференциальных уравнений, для которых не происходит установления, и доказывается наличие предельных циклов.

В настоящей работе будет показано, что данный эффект возникает лишь вследствие невыполнения какого-либо из условий /2/-/4/. Будет показано, что для систем двух-трех уравнений вида /I/-/4/ отсутствуют предельные циклы, происходит установление к положению равновесия.

В случае двух уравнений система /I/ имеет вид:

$$\left.\begin{aligned} \dot{x}_1 &= \sum_{k=1}^{2} \beta_1^k x_k + \sum_{\ell,k=1}^{2} \gamma_1^{k\ell} x_k x_\ell, \\ \dot{x}_2 &= \sum_{k=1}^{2} \beta_2^k x_k + \sum_{k,\ell=1}^{2} \gamma_2^{k\ell} x_k x_\ell. \end{aligned}\right\} \qquad /5/$$

Вследствие /4/ система /5/ сводится к одному уравнению, которое легко интегрируется. Выписав решение этого уравнения, мы сразу убеждаемся, что при $t \to \infty$ оно стремится к положению равновесия.

В случае $n = 3$ система /I/ имеет вид:

$$\left.\begin{aligned} \dot{x}_i &= \sum_{k=1}^{3} \beta_i^k x_k + \sum_{k,\ell=1}^{3} \gamma_i^{k\ell} x_k x_\ell \\ i &= 1,2,3 \end{aligned}\right\} \qquad /6/$$

Вследствие /4а/

$$x_3 = \frac{1-\mu_1 x_1 - \mu_2 x_2}{\mu_3}$$

система /6/ сводится к виду:

$$\dot{x}_1 = \sum_{i=1}^{2} \beta_1^k x_k + \beta_1^3\left(\frac{1-\mu_1 x_1-\mu_2 x_2}{\mu_3}\right) + \sum_{k=1}^{2}\sum_{\ell=1}^{2} \gamma_1^{k\ell} x_k x_\ell + (\gamma_1^{13}+\gamma_1^{31}) x_1 \left(\frac{1-\mu_1 x_1-\mu_2 x_2}{\mu_3}\right) +$$

$$+ (\gamma_1^{23}+\gamma_1^{32}) x_2 \left(\frac{1-\mu_1 x_1-\mu_2 x_2}{\mu_2}\right) + \gamma_1^{33}\left(\frac{1-\mu_1 x_1-\mu_2 x_2}{\mu_3}\right)^2 = R_1(x_1; x_2);$$

$$\dot{x}_2 = \sum_{i=1}^{2} \beta_2^k x_k + \beta_2^3\left(\frac{1-\mu_1 x_1-\mu_2 x_2}{\mu_3}\right) + \sum_{k=1}^{2}\sum_{\ell=1}^{2} \gamma_2^{k\ell} x_k x_\ell + (\gamma_2^{13}+\gamma_2^{31}) x_1 \left(\frac{1-\mu_1 x_1-\mu_2 x_2}{\mu_3}\right) +$$

$$+ (\gamma_2^{23}+\gamma_2^{32}) x_2 \left(\frac{1-\mu_1 x_1-\mu_2 x_2}{\mu_3}\right) + \gamma_2^{33}\left(\frac{1-\mu_1 x_1-\mu_2 x_2}{\mu_3}\right)^2 = R_2(x_1; x_2).$$

Покажем, что система /7/ не имеет предельных циклов. Для этого воспользуемся критерием Бендиксона [8], который утверждает, что если в некоторой односвязной области на фазовой плоскости выражение $\frac{\partial R_1}{\partial x_1} + \frac{\partial R_2}{\partial x_2}$ знакопостоянно, то в этой области не существует замкнутых контуров, целиком составленных из фазовых траекторий динамической системы /7/.

Вычисляем:

$$\frac{\partial R_1}{\partial x_1}+\frac{\partial R_2}{\partial x_2}=\beta_1^1-\frac{\beta_1^3\mu_1}{\mu_3}+2\gamma_1^{11}x_1+(\gamma_1^{12}+\gamma_1^{21})x_2+$$
$$+(\gamma_1^{13}+\gamma_1^{31})\left(\frac{1-\mu_1x_1-\mu_2x_2}{\mu_3}\right)-(\gamma_1^{13}+\gamma_1^{31})\frac{\mu_1}{\mu_3}x_1-(\gamma_1^{23}+\gamma_1^{32})\frac{\mu_1}{\mu_3}x_2-$$
$$-2\gamma_1^{33}\frac{\mu_1}{\mu_3^2}(1-\mu_1x_1-\mu_2x_2)+\beta_2^2-\beta_2^3\frac{\mu_2}{\mu_3}+(\gamma_2^{12}+\gamma_2^{21})x_1+2\gamma_2^{22}x_2-$$
$$-(\gamma_2^{13}+\gamma_2^{31})\frac{\mu_2}{\mu_3}x_1+(\gamma_2^{23}+\gamma_2^{32})\left(\frac{1-\mu_1x_1-\mu_2x_2}{\mu_3}\right)-$$
$$-(\gamma_2^{23}+\gamma_2^{32})\frac{\mu_2}{\mu_3}x_2-2\gamma_2^{33}\frac{\mu_2}{\mu_3^2}(1-\mu_1x_1-\mu_2x_2). \qquad /8/$$

Очевидно, что вследствие /2/ - /3/, а также положительности концентраций все члены в выражении /8/ неположительны, за исключением выражения:

$$P(x_1;x_2)=-(\gamma_1^{13}+\gamma_1^{31})\frac{\mu_1}{\mu_3}x_1-(\gamma_2^{31}+\gamma_2^{13})\frac{\mu_2}{\mu_3}x_1-(\gamma_1^{23}+\gamma_1^{32})\frac{\mu_1}{\mu_3}x_2-(\gamma_2^{23}+\gamma_2^{32})\frac{\mu_2}{\mu_3}x_2.$$

Покажем, что и $P(x_1;x_2)\leq 0$. Действительно, вследствие /4/

$$\sum_{i=1}^{3}(\gamma_i^{kl}+\gamma_i^{lk})\mu_i=0,\ \text{т.е.}$$

т.е.
$$P(x_1;x_2)=x_1(\gamma_3^{13}+\gamma_3^{31})+x_2(\gamma_3^{23}+\gamma_3^{32})\leq 0,$$
$$Q(x_1;x_2)=\frac{\partial R_1}{\partial x_1}+\frac{\partial R_2}{\partial x_2}\leq 0.$$

Но $Q(x_1;x_2)$ не может равняться нулю, ибо, с одной стороны, все коэффициенты в /8/ не могут равняться нулю /это означало бы, что система имеет вид $\dot{x}_i=0$, $i=1,\dots 3$ /, а, с другой стороны, все концентрации не могут равняться нулю в одной точке.

Таким образом, нами показано, что и в случае $n=3$ для химических систем, описывающих реакции второго порядка, не возникает предельных циклов, происходит установление к состоянию равновесия.

В заключение автор выносит благодарность Т.И. Зеленяку за помощь в работе.

Поступила в редакцию 9.4.1969 г.

Литература

1. J.Wei. J.Chem.Phys .36,1578, /1962/

2. R.Aris. Archive for Rational Mechanics and Analysis 192/65/

3. М.Д.Корзухин, сб. Колебательные процессы в биологических и химических системах , стр.231, М, "Наука", 1967.

4. J.Z.Hearon. Bull. Math. Biophys, /1953/, 15, 121.

5. J.Wei, Ch.D.Proter. Advances Catal. and Related Subjects, 1962, 13, 203.

6. Д.А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике. гл. X, М, "Наука", 1967.

7. А.М.Жаботинский, сб Колебательные процессы в биологических и химических системах , стр.149.

8. А.А.Андронов, А.А.Витт, С.Э.Хайкин, Теория колебаний, стр. 345, М, Физматгиз, 1959.