Содержание

1 Колебательные реакции

1.1 Задачи

- ☒ ~~1) получите аналитические выражения для стационарных концентраций промежуточных реагентов в схеме Лотки;~~
- ☒ ~~2) используя программный пакет Kinet численно подтвердите полученные выражения;~~
- ☒ ~~3) используя программный пакет Kinet определите, как зависит период колебательной реакции от концентраций веществ A и B в схеме Лотки-Вольтеры;~~
- ☒ ~~4) используя программный пакет Kinet определите, как зависит период колебаний от коэффициентов скорости элементарных стадий реакции в схеме Лотки-Вольтеры;~~
- ☒ ~~5) предложите соотношения концентраций начальных веществ, при которых система будет генерировать колебания, и при которых колебаний не будет в приближении брюсселятора;~~
- ☒ ~~6) приведите примеры модели орегонатора с колебаниями промежуточных компонентов и без;~~
- ☒ ~~7) продемонстрируйте двойные колебания в модели для реакции Бриггса-Раушера~~

1.2 Нахождение аналитического решения

1. Аналитические решения для схемы

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B] \tag{1}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - (k_2 + k_3)[B] \tag{2}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_3[B]$$

$$\boxed{A + B + C = A_0} \tag{3}$$

2. Уравнение второго порядка для A

- Из (1):

$$\begin{gathered} [B] = \frac{1}{k_2}\Big(\frac{d[A]}{dt} + k_1[A]\Big) \\ \downarrow \cdot\frac{d}{dt} \\ \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{k_2}\Big(\frac{d^2[A]}{dt^2} + k_1\frac{d[A]}{dt}\Big) \end{gathered} \tag{4}$$

- Подставляем (4) в (2):

$$\begin{gathered} \frac{1}{k_2}\Big(\frac{d^2[A]}{dt^2} + k_1\frac{d[A]}{dt}\Big) = k_1[A] - (k_2 + k_3)\frac{1}{k_2}\Big(\frac{d[A]}{dt} + k_1[A]\Big) \\ \downarrow \\ \frac{d^2[A]}{dt^2} + (k_1 + k_2 + k_3)\frac{d[A]}{dt} + k_1k_3[A] = 0 \end{gathered} \tag{5}$$

- Начальные условия для $[A]$:

$$\left.\frac{d[A]}{dt}\right|_{t=0} = -k_1A_0$$

3. **Решение** уравнения (5) для A:

$$A = \alpha e^{\lambda_1 t} + \beta e^{\lambda_2 t} \tag{6}$$

$$\begin{gathered} \lambda^2 + (k_1 + k_2 + k_3)\lambda + k_1k_3 = 0 \\ \downarrow \\ \boxed{\lambda_{1,2} = -\tfrac{k_1+k_2+k_3}{2} \pm \tfrac{1}{2}\sqrt{(k_1 + k_2 + k_3)^2 - 4k_1k_3}} \end{gathered}$$

- Получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} A = \alpha e^{\lambda_1 t} + \beta e^{\lambda_2 t} \\ \frac{d[A]}{dt} = \alpha\lambda_1 e^{\lambda_1 t} + \beta\lambda_2 e^{\lambda_2 t} \end{cases} \overset{t=0}{\Rightarrow} \begin{cases} \alpha + \beta = A_0 \\ \alpha\lambda_1 + \beta\lambda_2 = -k_1 A_0 \end{cases}$$

- Подставляя найденные α и β в х (6):

$$\boxed{A = A_0 \frac{(k_1 + \lambda_1)e^{\lambda_2 t} - (k_1 + \lambda_2)e^{\lambda_1 t}}{\lambda_1 - \lambda_2}} \tag{7}$$

4. **Решение** для B:

- Подставляем $A(t)$ и $\frac{dA(t)}{dt}$ в (1) и получаем связь между коэффициентами у $e^{\lambda t}$:

$$\lambda_i A_{\lambda_i} = -k_1 A_{\lambda_i} + k_2 B_{\lambda_i} \Rightarrow B_{\lambda_i} = \frac{k_1 + \lambda_i}{k_2} A_{\lambda_i}$$

- Тогда:

$$B = \alpha \frac{k_1 + \lambda_1}{k_2} e^{\lambda_1 t} + \beta \frac{k_1 + \lambda_2}{k_2} e^{\lambda_2 t}.$$

- Подставляя найденные α, β и упрощая, получаем очень простую форму:

$$\boxed{B = A_0 \frac{k_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \left(e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t} \right)}$$

5. **Решение** для C:

$$C = A_0 - A - B$$

- В (3) подставляем (7) и :

$$\boxed{C = A_0 \frac{\lambda_1 \left(1 - e^{\lambda_2 t}\right) - \lambda_2 \left(1 - e^{\lambda_1 t}\right)}{\lambda_1 - \lambda_2}}$$

1.3 Построение графиков численно и аналитически

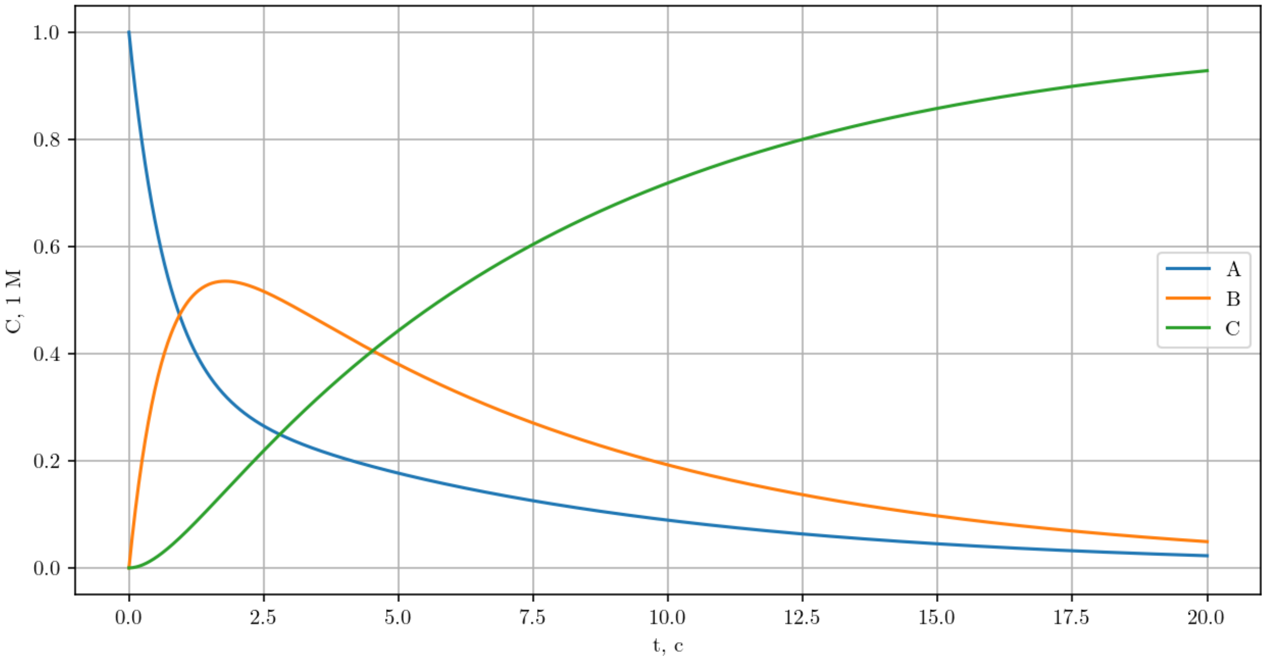

Рис. 1: Численное решение системы уравнений в схеме Лотки

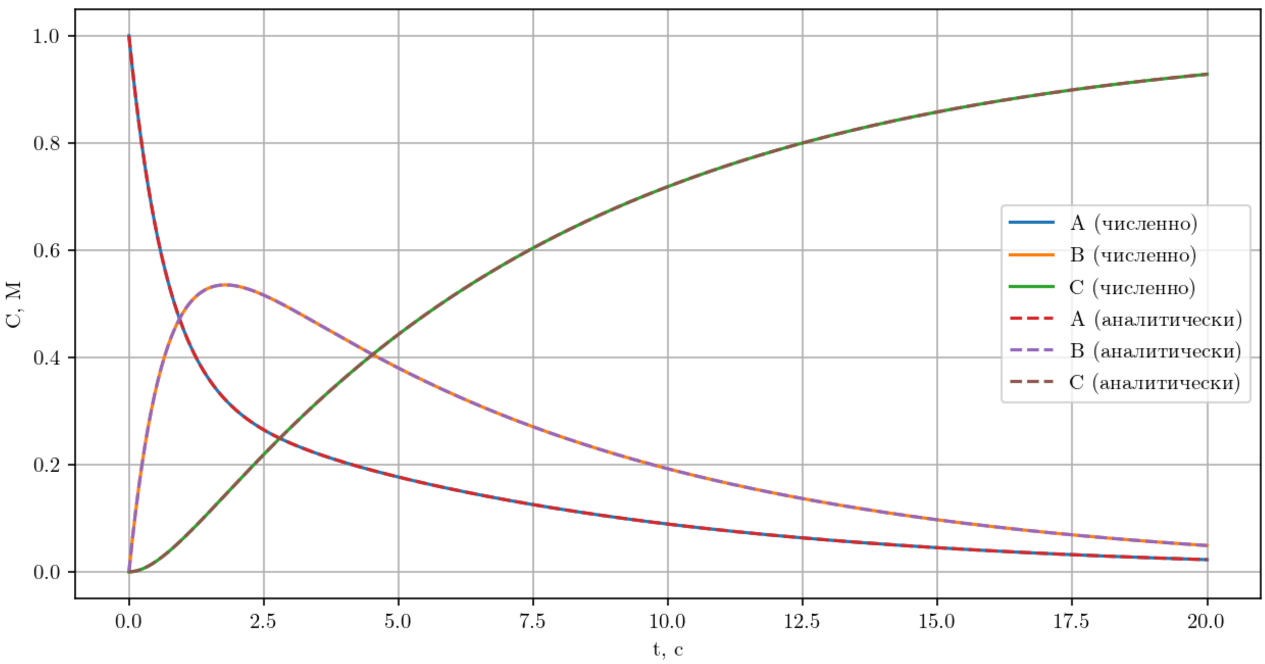

Рис. 2: Сравнение численного и аналитического решений в схеме Лотки

1.4 Зависимость периода колебательной реакции от концентраций веществ A и B в схеме Лотки-Вольтеры

$$\frac{dX}{dt} = k_1 AX - k_2 XY \tag{8}$$

$$\frac{dY}{dt} = k_2 XY - k_3 BY. \tag{9}$$

- Стационарная точка:

$$X^* = \frac{k_3 B}{k_2}, \qquad Y^* = \frac{k_1 A}{k_2}. \tag{10}$$

$$X = X^* + x, \qquad Y = Y^* + y.$$

- Подстановка в уравнение (8):

$$\frac{dx}{dt} = k_1 Ax - k_2(X^* y + Y^* x) \tag{11}$$

- Подстановка в уравнение (9):

$$\frac{dy}{dt} = k_2(Y^* x + X^* y) - k_3 By \tag{12}$$

- Используем равенства стационарности из (10)

$$k_1 A - k_2 Y^* = 0, \qquad k_2 X^* - k_3 B = 0. \tag{13}$$

- Подстановка (13) в (11)-(12):

$$\frac{dx}{dt} = -k_3 B\, y$$

$$\frac{dy}{dt} = k_1 A\, x \tag{14}$$

- Дифференцируем первое уравнение из (14):

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = -k_3 B \frac{dy}{dt}$$

- Подставляем второе уравнение из (14):

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -k_3B(k_1Ax)$$

- Осциллятор

$$\boxed{\frac{d^2x}{dt^2} + k_1k_3AB\,x = 0} \tag{15}$$

- Частота и период

$$\boxed{\omega = \sqrt{k_1k_3AB}}\ ; \quad \boxed{T = \frac{2\pi}{\sqrt{k_1k_3AB}}}$$

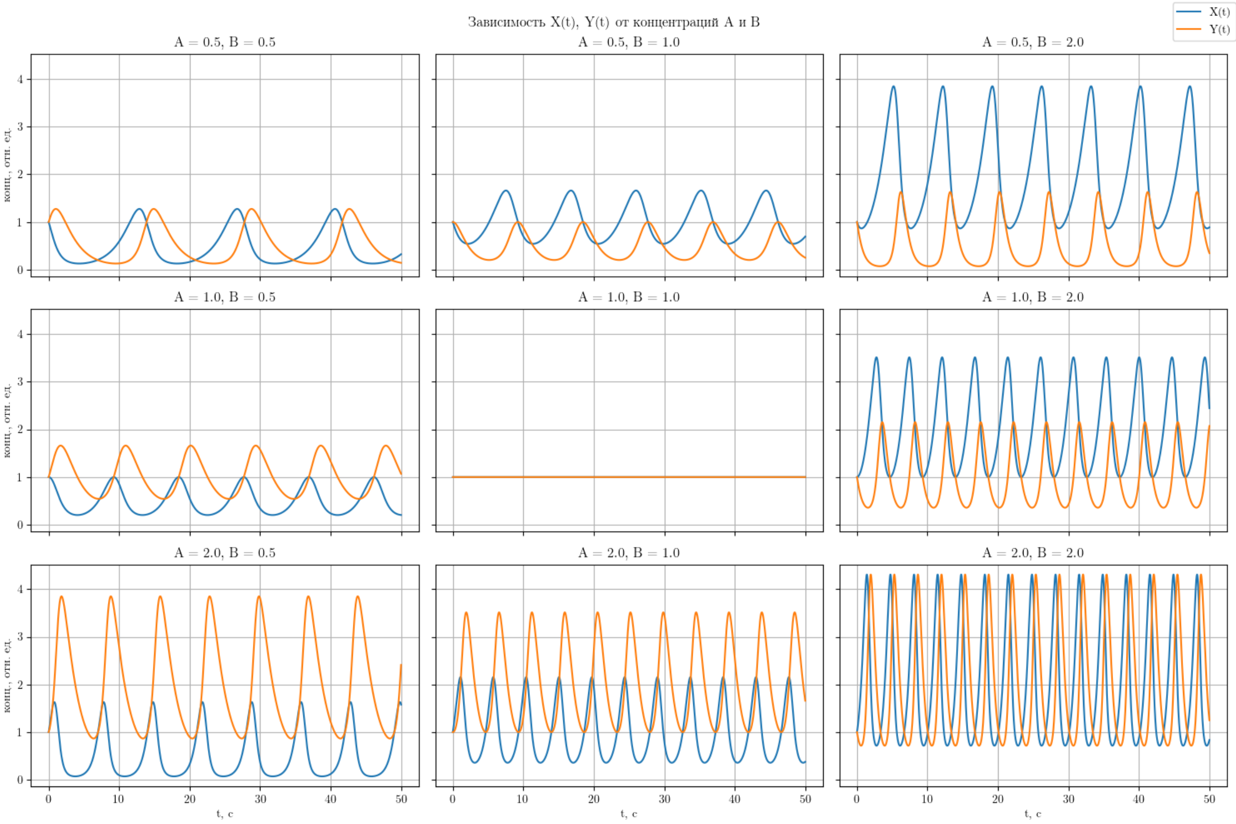

Рис. 3: Сетка концентраций $X(t)$ и $Y(t)$ в зависимости от различных начальных концентраций A и B

- Поскольку видно, что сетка с графиками получилась диагонально симметричной, далее представлена зависимость периода реакции от произведения концентраций A и B:

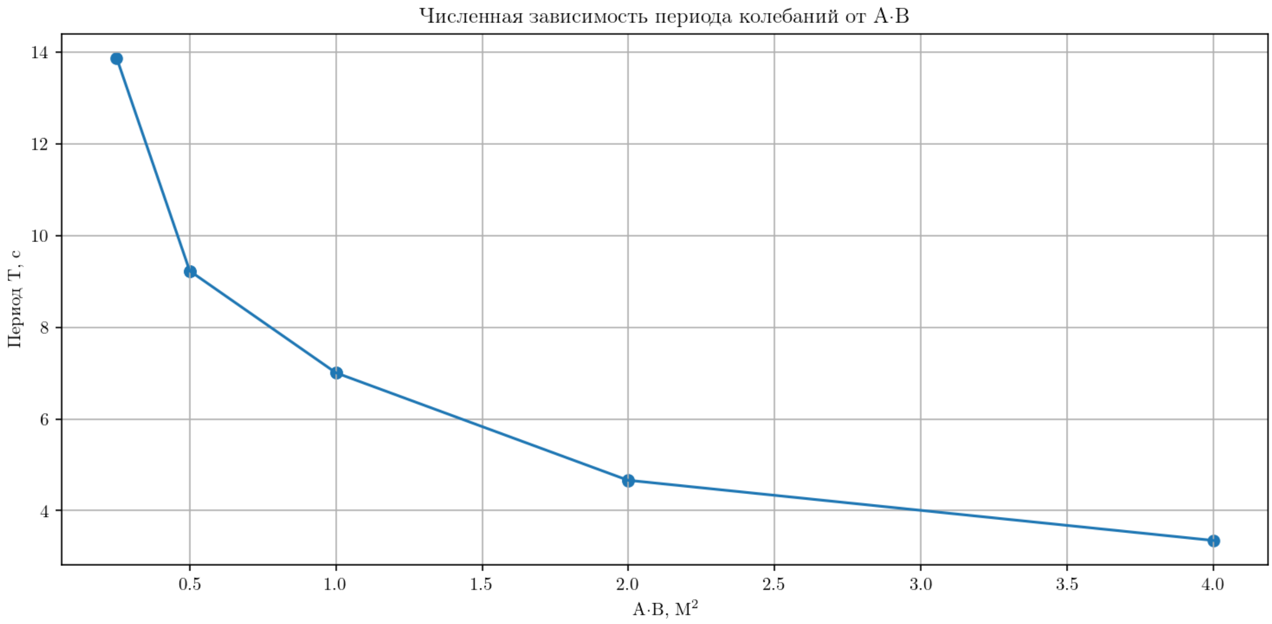

Рис. 4: Зависимость периода реакции от произведения $A \cdot B$

1.5 Зависимость периода колебательной реакции от коэффициентов скорости элементарных стадий реакции в схеме Лотки-Вольтеры

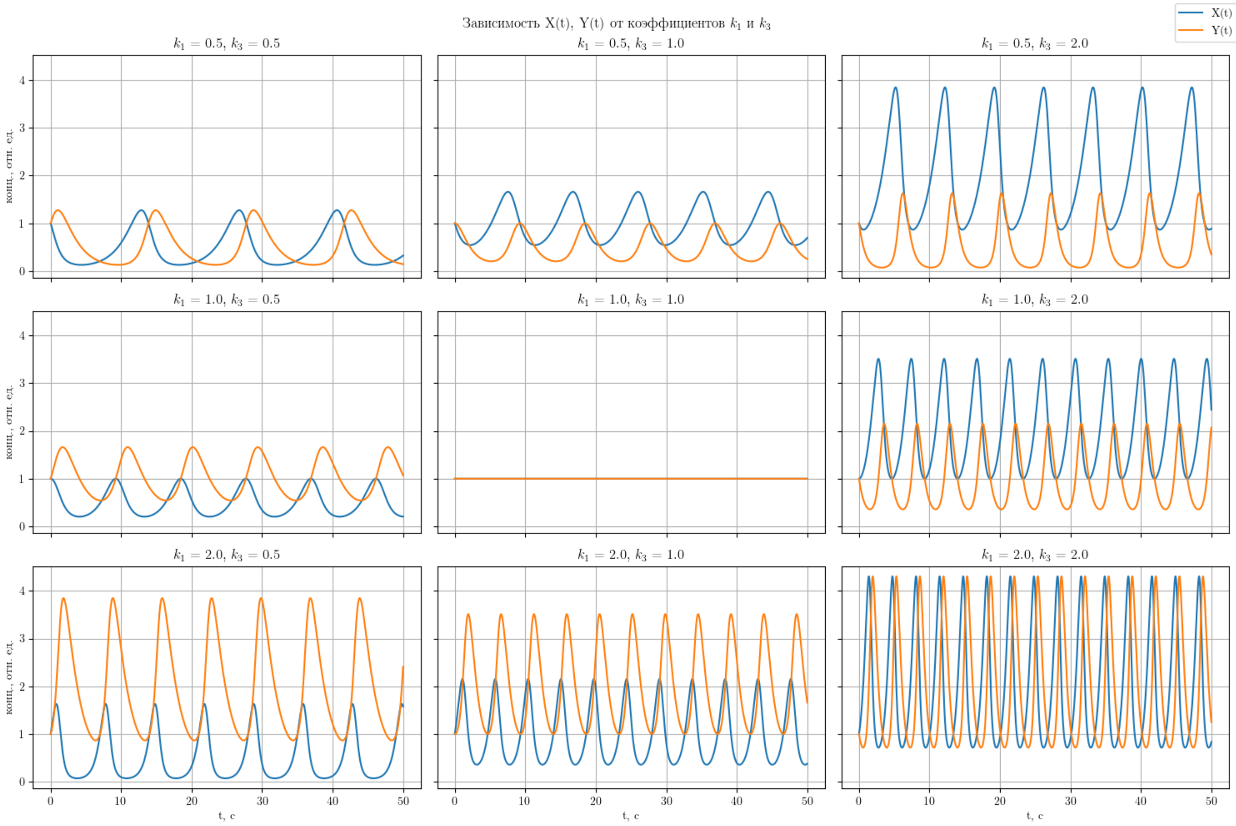

Рис. 5: Сетка концентраций $X(t)$ и $Y(t)$ в зависимости от различных k_1 и k_3

- Аналогично подраздел 1.4:

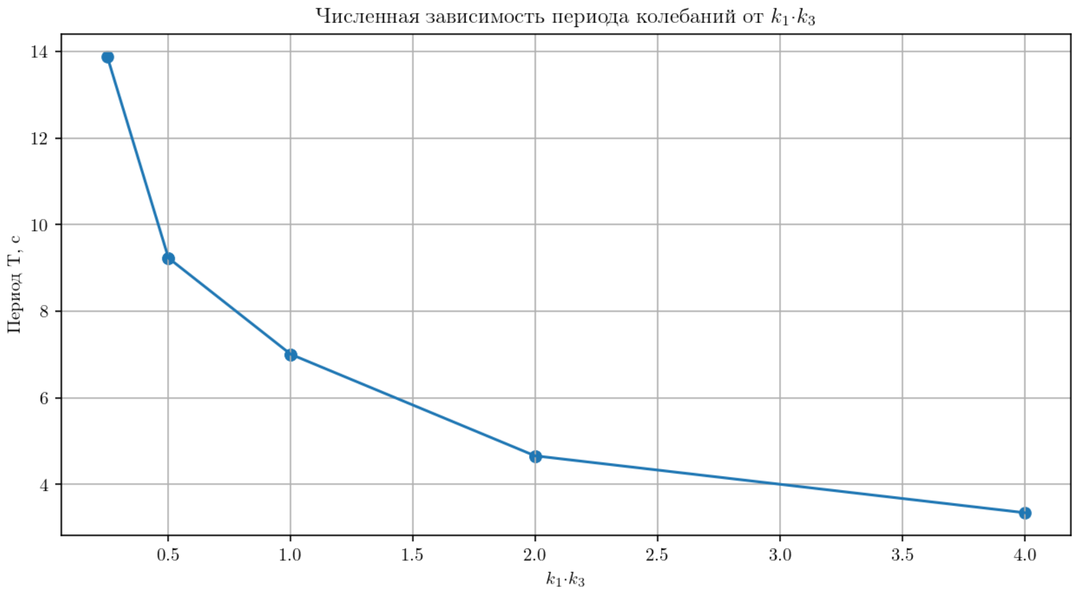

Рис. 6: Зависимость периода реакции от произведения $k_1 \cdot k_3$

1.6 Анализ Брюсселятора

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = A + X^2Y - (B+1)X, \\ \frac{dY}{dt} = BX - X^2Y \end{cases}$$

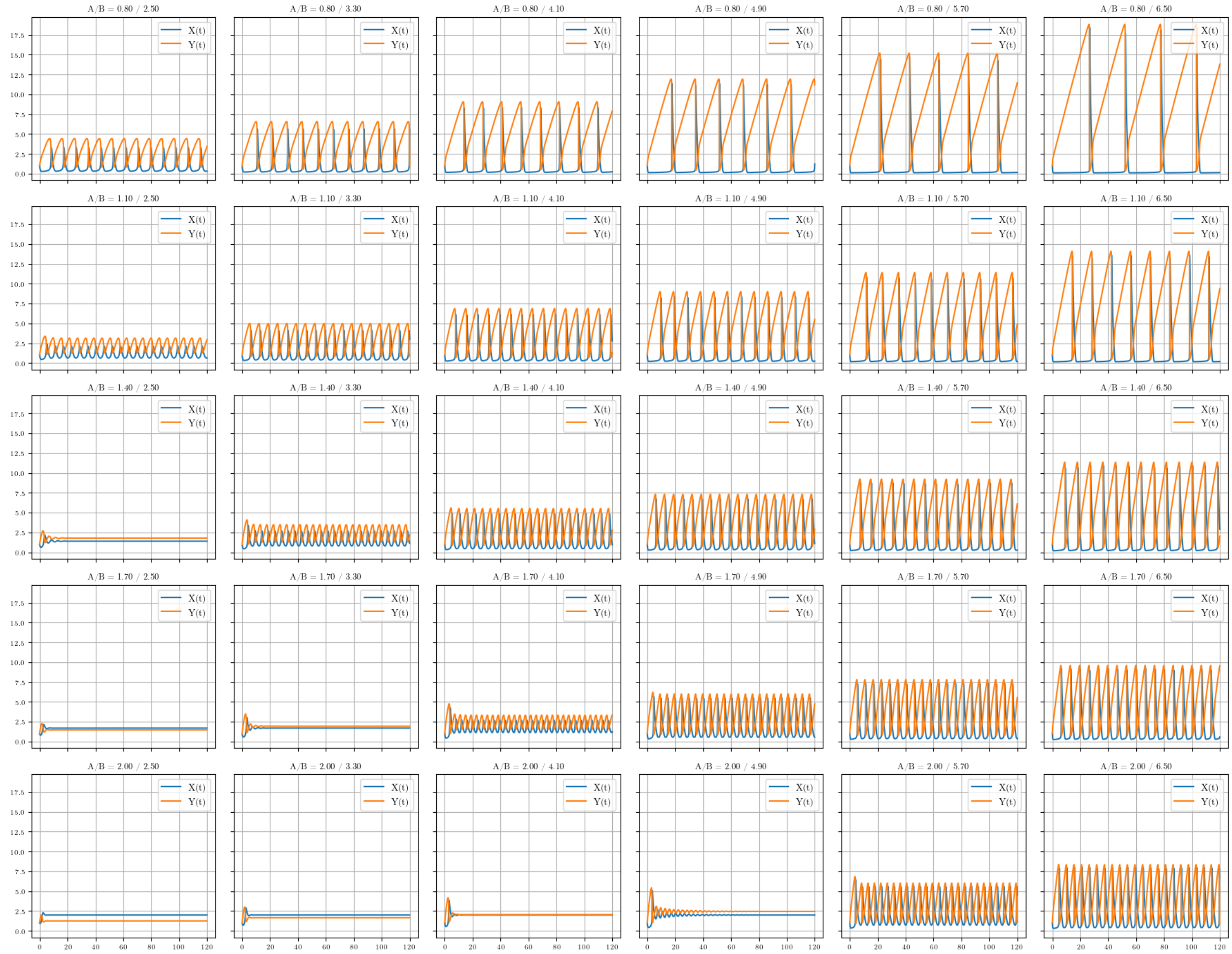

Рис. 7: Сетка $X(t)$ и $Y(t)$ в зависимости от соотношения A/B

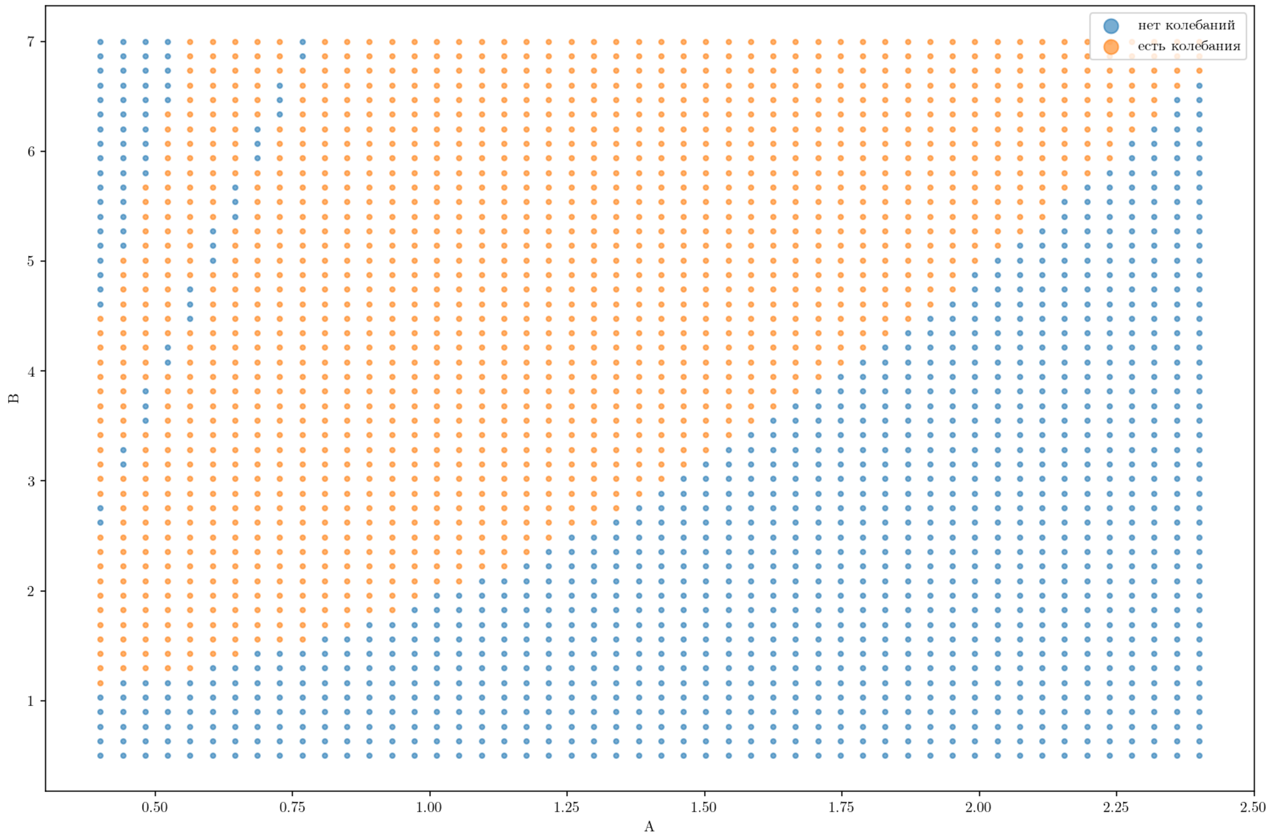

Рис. 8: Карта режимов Брюсселятора

1.7 Анализ Орегонатора

Рис. 9: Сетка $X(t)$, $Y(t)$, $Z(t)$ в зависимости от соотношения f/k_5

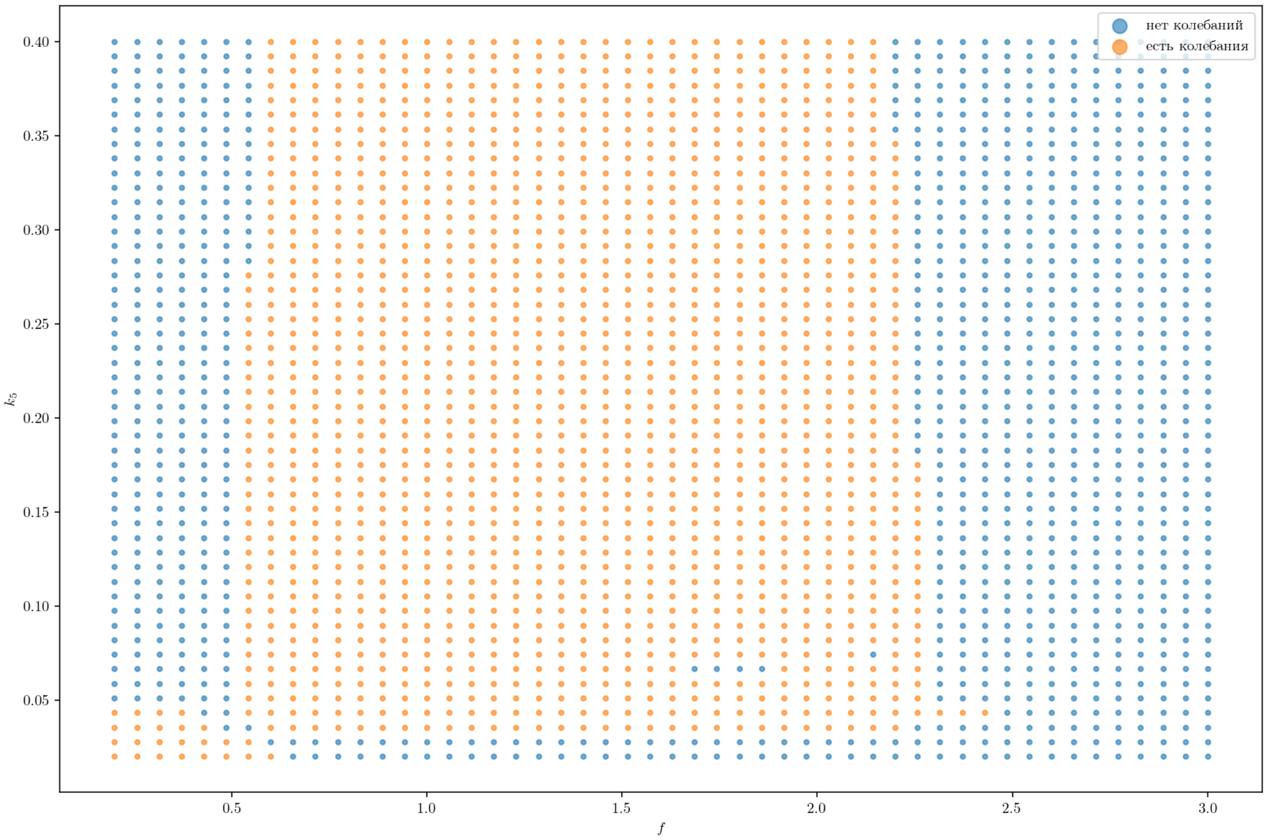

Рис. 10: Карта режимов орегонатора

1.8 Двойные колебания в модели для реакции Бриггса-Раушера

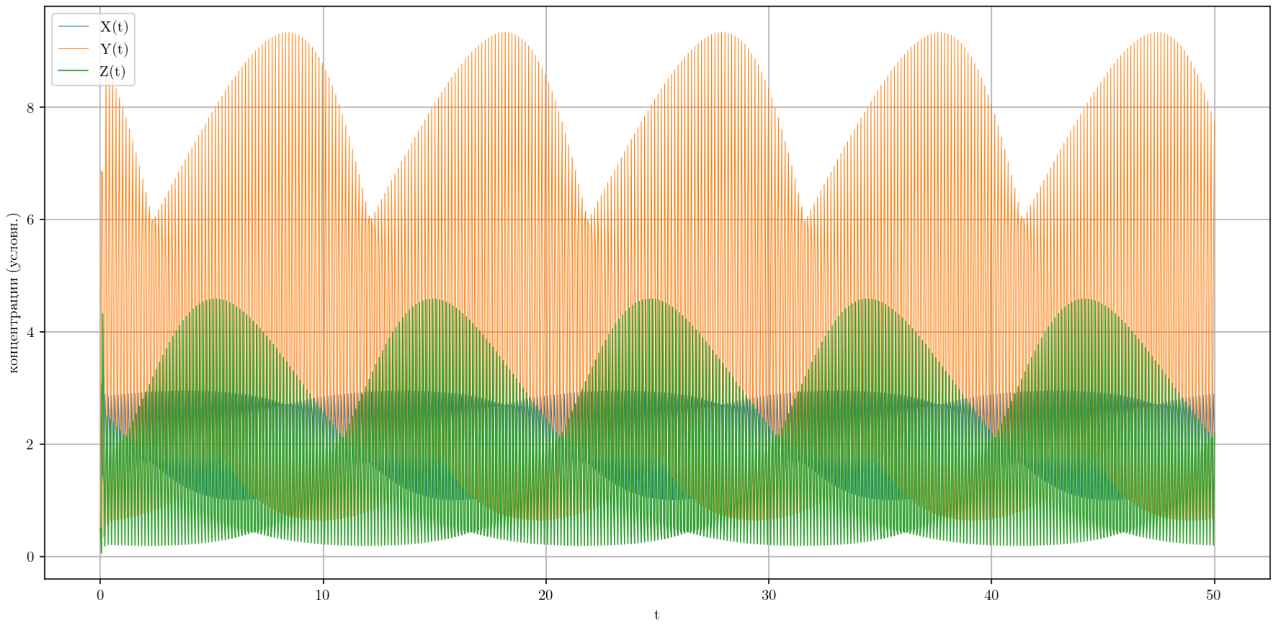

Рис. 11: Модель Бриггса-Раушера: пример режима с двойными колебаниями; $k_1 = 20$, $k_2 = 10$, $k_3 = 20$, $k_4 = 40$, $C = 10$

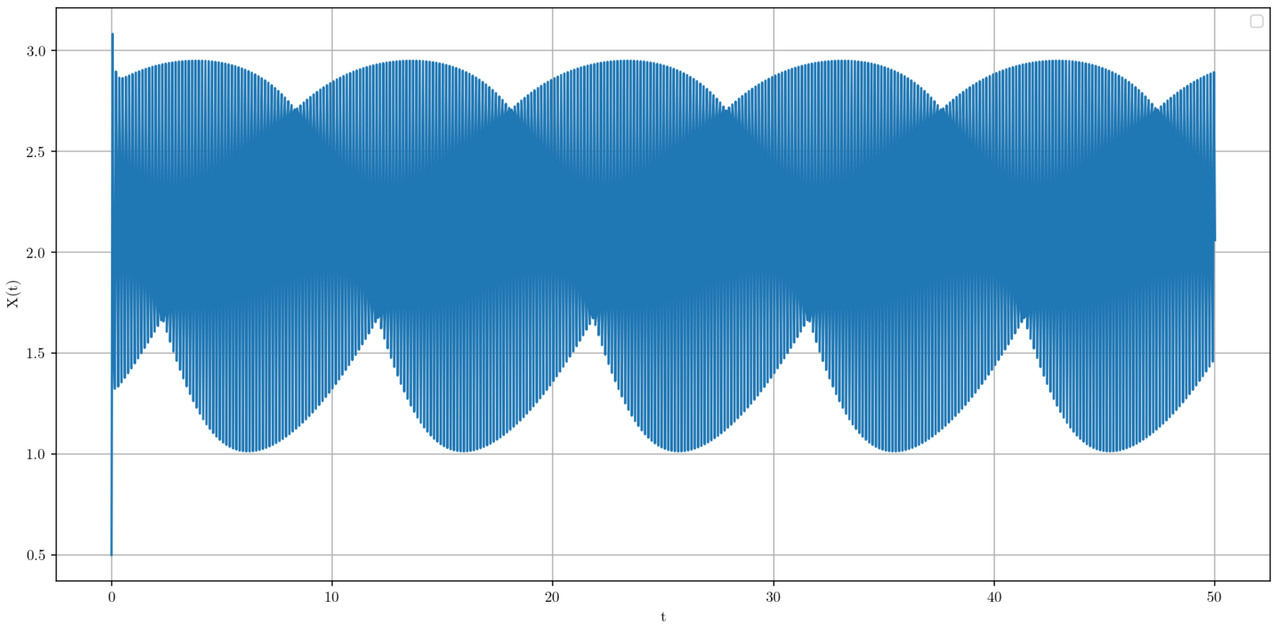

Рис. 12: Модель Бриггса-Раушера: $X(t)$

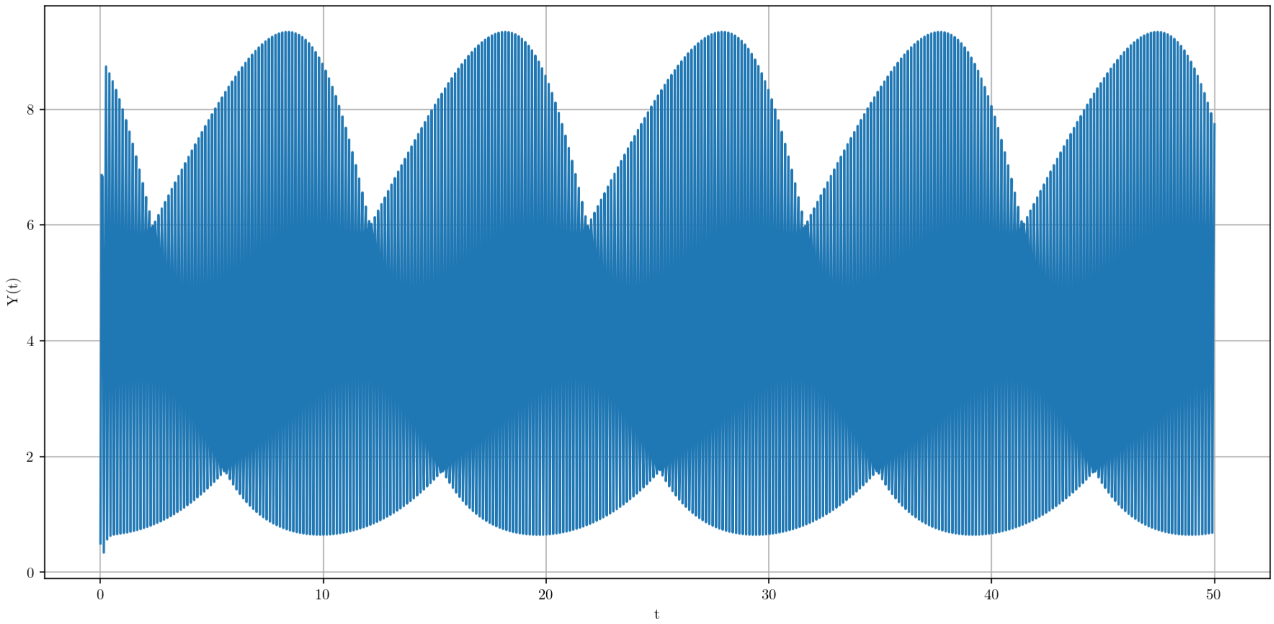

Рис. 13: Модель Бриггса-Раушера: $Y(t)$

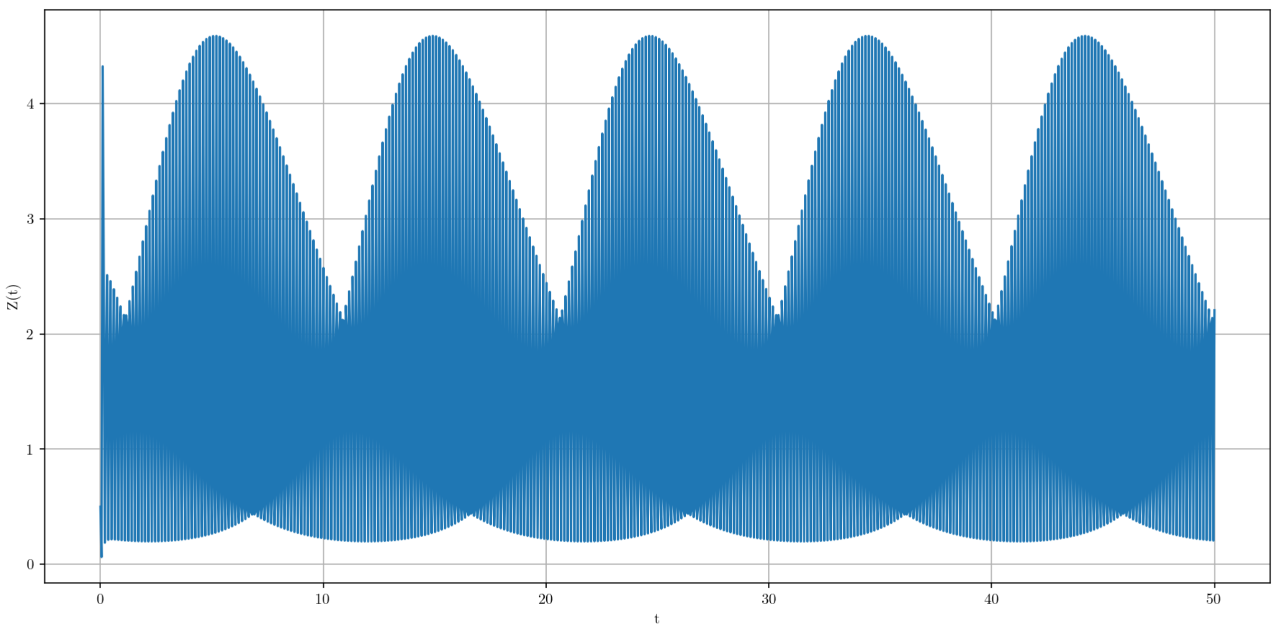

Рис. 14: Модель Бриггса-Раушера: $Z(t)$