

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М. В. ЛОМОНОСОВА»

МЕХАНИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЙ И ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТЫ

*А. И. Козко, Л. М. Лужина, А. А. Лужин, В. Г. Чирский.*

**Дифференциальные уравнения в  
математических моделях химических задач**  
Differential equations in mathematical models of chemical  
problems

Москва  
2024

Рекомендовано методической комиссией химического факультета и кафедрой математического анализа механико-математического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова в качестве учебного пособия для студентов

# Введение

В современном мире компьютерные технологии внедрены практически во все научные и прикладные исследования. В свою очередь, это вызывает бурное развитие математических дисциплин, поскольку многие из математических дисциплин имеют важное прикладное значение и являются основой компьютерных технологий.

Для правильного и эффективного использования многих математических программ требуется умение сформулировать задачи, возникающие в процессе исследования математической модели изучаемого явления, выбрать подходящий алгоритм решения, осмыслить полученный результат. Для этого требуется достаточный уровень математической подготовки.

В серии методических разработок «математика для современной химии» в рамках проекта «Междисциплинарные научно-образовательные школы МГУ» рассматриваются вопросы, усвоение которых способствует повышению математической культуры учащихся, развитию их профессиональных компетенций. Выбор тем разработок не случаен. Он основан на методических исследованиях кафедры математического анализа, на учёте мнений кафедр химического факультета, на анализе результатов экзаменов.

Важная цель этих разработок – облегчить самостоятельную работу студентов и способствовать успешной сдаче экзаменов и зачётов. В этом пособии содержится материал, относящийся к курсу математического анализа, читаемому студентам второго курса химического факультета МГУ.



# Глава 1

## Пределные циклы

Материал этого параграфа трудный. Он будет использован при изучении колебательных химических реакций. При первоначальном изучении курса его можно пропустить.

**Пример 1.1.** Решите систему

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = y + x[1 - (x^2 + y^2)], \\ \frac{dy}{dt} = -x + y[1 - (x^2 + y^2)]. \end{cases}$$

*Решение.* Перейдём к полярной системе координат по формулам  $x = r \cos \varphi$ ,  $y = r \sin \varphi$ . Тогда  $\dot{r} = ((x^2 + y^2)^{1/2})' = \frac{x\dot{x} + y\dot{y}}{r} = r(1 - r^2)$ . А производную по  $\varphi$  легко находим, например, из формулы  $x = r \cos \varphi$ . Таким образом, исходная система в полярных координатах запишется в виде

$$\begin{cases} \frac{dr}{dt} = r(1 - r^2), \\ \frac{d\varphi}{dt} = -1, \end{cases}$$

решая которую находим  $r = 1$  и

$$\begin{cases} r = \frac{1}{\sqrt{1 + Ce^{2(t-t_0)}}}, \\ \varphi = -(t - t_0). \end{cases}$$

В декартовой системе координат это равносильно двум решениям:  $x = \cos(t - t_0)$ ,  $y = -\sin(t - t_0)$  и

$$\begin{cases} x = \frac{\cos(t-t_0)}{\sqrt{1 + Ce^{2(t-t_0)}}}, \\ y = \frac{-\sin(t-t_0)}{\sqrt{1 + Ce^{2(t-t_0)}}}. \end{cases}$$

Первое решение — траектория  $x^2 + y^2 = 1$ . Она является замкнутой траекторией. Другие фазовые траектории при  $C > 0$  накручиваются при  $t \rightarrow +\infty$  на данную замкнутую траекторию изнутри, а при  $-1 < C < 0$  — снаружи. Такие изолированные замкнутые траектории носят название *пределных циклов*.  $\square$

**Определение 1.1.** Замкнутая фазовая траектория, к которой как с внутренней, так и с внешней стороны приближаются соседние траектории, называется *пределным циклом*.

Пределный цикл называется *устойчивым*, если существует такая область на фазовой плоскости, что она содержит пределный цикл и при этом все фазовые траектории,

начинающиеся в этой области, асимптотически при  $t \rightarrow +\infty$  приближаются к предельному циклу (см. рис. 1.1).

Если, наоборот, в любой сколь угодно малой области (окрестности) предельного цикла существует хотя бы одна фазовая траектория, не приближающаяся к предельному циклу при  $t \rightarrow +\infty$ , то предельный цикл называется *неустойчивым* (см. рис. 1.2).

Приведём несколько критериев существования или отсутствия замкнутых траекторий и контуров, составленных из траекторий в  $\mathbb{R}^2$ . Будем исследовать динамическую систему второго порядка

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = P(x, y), \\ \frac{dy}{dt} = Q(x, y) \end{cases} \quad (1.0.1)$$

с непрерывными функциями  $P(x, y)$ ,  $P'_x(x, y)$ ,  $Q(x, y)$ ,  $Q'_y(x, y)$  в некоторой области  $G \subseteq \mathbb{R}^2$ .

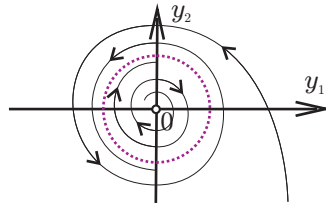


Рис. 1.1. Устойчивый предельный цикл

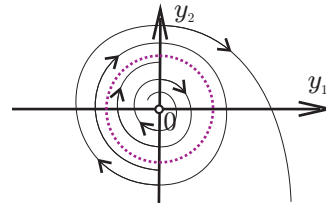


Рис. 1.2. Неустойчивый предельный цикл

**Теорема 1.1** (теорема Дюлака для односвязной области). Пусть  $G$  — односвязная область. Тогда если для системы (1.0.1) существует такая функция  $B(x, y)$ , непрерывная со своими частными производными в  $G$ , что выражение

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

почти всюду знакопостоянно в  $G$ , то в области не существует простых замкнутых кривых, составленных из траекторий системы.

Оставим теорему без доказательства (идея доказательства состоит в применении формулы Грина).

Если в теореме 1.1 положить  $B(x, y) \equiv 1$ , то получим теорему Бендиксона.

**Теорема 1.2** (теорема Бендиксона для односвязной области). Пусть  $G$  — односвязная область. Тогда если для системы (1.0.1) выражение

$$\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y}$$

почти всюду знакопостоянно в  $G$ , то в области не существует простых замкнутых кривых, составленных из траекторий системы.

Приведём аналог теоремы 1.1 для случая двухсвязной области.

**Теорема 1.3** (теорема Дюлака для двусвязной области). Пусть  $G$  — двусвязная область. Тогда если для системы 1.0.1 существует функция  $V(x, y)$ , непрерывная со своими частными производными в  $G$  и такая, что выражение

$$\frac{\partial}{\partial x}(VP) + \frac{\partial}{\partial y}(BQ)$$

почти всюду знакопостоянно в  $G$ , то в области  $G$  не может существовать более одной простой замкнутой кривой, составленной из траекторий системы, содержащей внутри себя внутреннюю границу области  $G$ .

Отметим, что для нахождения функции  $V(x, y)$  для заданной динамической системы нет никаких общих теорем.

**Определение 1.2.** Циклом однократного пересечения для системы 1.0.1 называется простая замкнутая кривая класса  $C^1$ , обладающая следующими свойствами.

1. На кривой  $C$  нет состояний покоя для системы.
2. Во всех точках кривой  $C$  (кроме, может быть, конечного числа) нет общих касаний (контакта) с траекториями системы, и либо все траектории входят внутрь области, ограниченной кривой  $C$ , либо все выходят из этой области. При этом траектории, которые касаются кривой  $C$  (если, существуют), входят или выходят из области, ограниченной кривой  $C$ , вместе с остальными траекториями.

Приведём ещё несколько теорем о предельных циклах.

**Теорема 1.4.** Пусть  $G$  — односвязная область. Если в области  $G$  нет точек покоя, то в области нет и замкнутых траекторий.

**Теорема 1.5.** Пусть  $C$  — цикл однократного пересечения,  $G$  — ограниченная им область. Если

- 1) все траектории, пересекающие  $C$ , при возрастании  $t$  входят в  $G$ ;
- 2) в области  $G$  единственная точка покоя — неустойчивый узел или фокус;
- 3) в области  $G$  лишь конечное число замкнутых траекторий системы,

тогда число расположенных в области  $G$  устойчивых предельных циклов системы на единицу больше числа неустойчивых, а следовательно, существует по крайней мере один устойчивый предельный цикл.

**Теорема 1.6** (для двусвязной области). Пусть  $G$  — двусвязная область, ограниченная двумя циклами без контакта  $C_1$  и  $C_2$ , не содержащая точек покоя и имеющая конечное число замкнутых траекторий. Если все траектории, пересекающие  $C_1$  и  $C_2$ , при возрастании  $t$  входят в  $G$  (выходят из  $G$ ), то число устойчивых предельных циклов, расположенных в  $G$ , на единицу больше (меньше) числа неустойчивых предельных циклов.

**Пример 1.2.** Рассмотрите систему

$$\begin{cases} \frac{dx}{dt} = y + x[1 - (x^2 + y^2)], \\ \frac{dy}{dt} = -x + y[1 - (x^2 + y^2)], \end{cases}$$

как в примере 1.1, и покажите, не вычисляя явно решения, что предельный цикл существует и единствен.

*Решение.* Положим  $P(x, y) = y + x \cdot (1 - (x^2 + y^2))$  и  $Q(x, y) = -x + y \cdot (1 - (x^2 + y^2))$ . Рассмотрим систему окружностей

$$x^2 + y^2 = R^2.$$

Вектор внешней нормали к окружности  $F(x, y) = 0$  задаётся вектором  $\mathbf{n} = (F'_x; F'_y)$ . Тогда скалярное произведение касательного вектора к интегральной кривой системы и вектора внешней нормали к окружности равно

$$(\mathbf{n}, \tau) = P(x, y)F'_x(x, y) + Q(x, y)F'_y(x, y) = 2(x^2 + y^2)(1 - (x^2 + y^2)).$$

Скалярное произведение этих векторов называется производной данного семейства функций  $F(x, y) = 0$  (у нас окружностей) по дифференциальной системе и обозначается  $\frac{dF(x; y)}{dt}$ . Знак данной величины определяет косинус угла между интегральными кривыми и вектором внешней нормали окружности. В нашем случае  $\frac{dF(x; y)}{dt} > 0$  для всех  $(x; y)$ , принадлежащих внутренности круга единичного радиуса с центром в  $(0; 0)$ , и  $\frac{dF(x; y)}{dt} < 0$  для всех  $(x; y)$ , лежащих вне единичного круга.

Таким образом мы доказали, что, поскольку  $\frac{dF(x; y)}{dt} > 0$  для  $R \in (0; 1)$ , угол между интегральными кривыми и окружностями радиуса  $R \in (0; 1)$  есть величина, заключённая между  $-\pi/2$  и  $\pi/2$ , т. е. все интегральные кривые только входят в окружности радиуса меньше единицы (см. рис. 1.3). Для окружностей радиуса  $R > 1$  справедливо неравенство  $\frac{dF(x; y)}{dt} < 0$ , но это означает, что интегральные кривые опять только входят в окружности с радиусом  $R > 1$  (см. рис. 1.4).

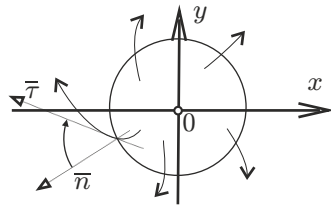


Рис. 1.3.

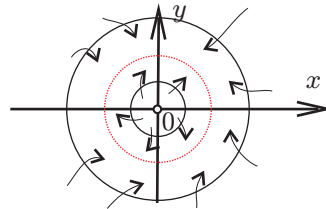


Рис. 1.4.

На основании теоремы 1.6 делаем вывод о существовании предельного цикла в кольце с центром в нулевой точке и радиусом  $R \in [1 - \varepsilon; 1 + \varepsilon]$  для произвольного  $\varepsilon \in (0; 1)$ . Следовательно, у системы существуют предельные циклы. Покажем, что предельный цикл единствен. Воспользуемся теоремой Дюлака с  $B(x, y) \equiv 1$ , согласно которой цикл в кольцевой области (точнее, в произвольной двусвязной области с границами класса  $C^1$ ) будет единствен, если выражение

$$\frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial Q}{\partial y} = 2 [1 - 2(x^2 + y^2)]$$

знакопостоянно. Но последнее очевидно, поскольку в кольцевой области, ограниченной окружностями с центром в начале координат и радиусами  $R_1 = 2/3$ ,  $R_2 = 2$ , выражение  $P'_x + Q'_y$  принимает только отрицательные значения. Таким образом, предельный цикл единствен. Покажем, что предельных циклов в круге радиуса  $R = 1/2$  нет. Действительно, неравенство  $P'_x + Q'_y > 0$  означает отсутствие предельных циклов.  $\square$

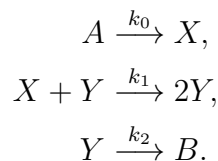


## §1.1 Фазовый портрет. Модели

### 1.1.1 Модель Лотки

Начиная с 1910 года (см. [5], [6], [7]) на основе анализа системы дифференциальных уравнений в работах А. Лотки были сделаны важные выводы, в частности о возможности колебаний в химических системах. Однако первые математические модели соответствовали неосуществимым и невозможным химическим реакциям. Но мы здесь разберём такие случаи, поскольку системы, подобные системе реакций Лотки, представляют собой фрагменты более сложных химических систем.

Вслед за Лоткой исследуем гипотетическую модель химической реакции:



Пусть в некотором объеме находится в избытке вещество  $A$ . Молекулы  $A$  с некоторой постоянной скоростью превращаются в молекулы вещества  $X$  (реакция нулевого порядка). Вещество  $X$  может превращаться в вещество  $Y$ , причем скорость этой реакции тем больше, чем больше концентрация вещества  $Y$  — реакция второго порядка. Молекулы  $Y$ , в свою очередь, необратимо распадаются, и в результате образуется вещество  $B$  (реакция первого порядка).

Пусть  $x, y, a, b$  — концентрации веществ, причём концентрация  $a$  — управляющий параметр, поддерживающийся постоянным. Запишем систему уравнений, описывающих реакцию:

$$\begin{cases} \dot{x} = k_0 a - k_1 x y, \\ \dot{y} = k_1 x y - k_2 y, \\ \dot{b} = k_2 y. \end{cases}$$

Если взять сумму всех уравнений в системе, то получим  $\dot{x} + \dot{y} + \dot{b} = k_0 a$ . Следовательно,  $x + y + b = k_0 a \cdot t + \text{const}$ , откуда вытекает, что  $b(t) = k_0 a \cdot t + \text{const} - y(t) - x(t)$ , где константа  $\text{const}$  находится из начальных условий. Поэтому рассмотрим систему из двух уравнений

$$\begin{cases} \dot{x} = k_0 a - k_1 x y, \\ \dot{y} = k_1 x y - k_2 y. \end{cases}$$

Из уравнений  $k_0 a - k_1 x y = 0$ ,  $k_1 x y - k_2 y = 0$  находим точки покоя системы:  $(x; y) = (k_2/k_1; k_0 a/k_2)$ . Исследуем поведение системы в окрестности особой точки. Перенесём начало координат в точку покоя при помощи замены  $x = u + k_2/k_1$ ,  $y = v + k_0 a/k_2$ :

$$\begin{cases} \dot{u} = -\frac{k_1 k_0 a}{k_2} u - k_2 v - k_1 u v, \\ \dot{v} = \frac{k_1 k_0 a}{k_2} u + k_1 u v. \end{cases}$$

Рассмотрим линеаризованную систему:

$$\begin{cases} \dot{u} = -\frac{k_1 k_0 a}{k_2} u - k_2 v, \\ \dot{v} = \frac{k_1 k_0 a}{k_2} u. \end{cases}$$

Для краткости обозначим  $d = k_1 k_0 a / k_2 > 0$ . Характеристическое уравнение системы имеет вид  $\begin{vmatrix} -d-\lambda & -k_2 \\ k_2 & -\lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 + d\lambda + k_2 d = 0$ . Рассмотрим возможные значения собственных чисел.

**I.** Пусть  $\lambda_{1,2} = -(d \pm \sqrt{d^2 - 4k_2 d})/2$ , в случае  $d - 4k_2 > 0$ , тогда точка покоя — устойчивый узел (см. рис. 1.10).

**II.** Пусть  $\lambda_1 = \lambda_2 = -d/2$ , в случае  $d - 4k_2 = 0$ . Поскольку собственному числу  $\lambda = -d/2$  соответствует только один собственный вектор, точка покоя — устойчивый вырожденный узел (см. рис. 1.5).

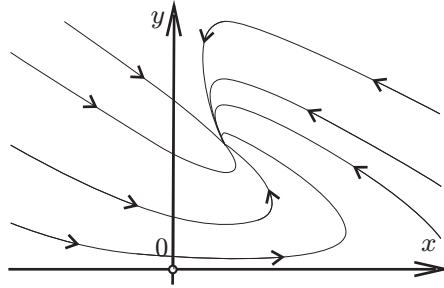


Рис. 1.5. Модель Лотки:  $k_2 = k_1 = k_0 = 2$ ,  $a = 4$

**III.** Пусть  $\lambda_{1,2} = -(d \pm i\sqrt{4k_2 d - d^2})/2$ , в случае  $d - 4k_2 < 0$ , тогда точка покоя — устойчивый фокус (см. рис. 1.6).

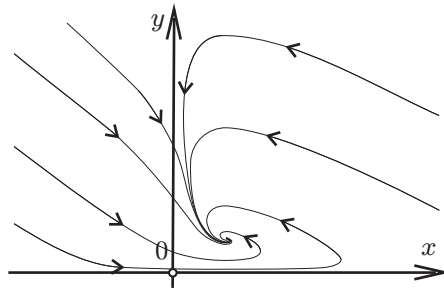


Рис. 1.6. Модель Лотки:  $k_2 = k_1 = k_0 = 2$ ,  $a = 1$

Разберём подробно случай устойчивого узла. Пусть для определённости  $a = k_0 = k_1 = 2$ ,  $k_2 = 1$ , тогда  $d = 8$ ,  $\lambda_{1,2} = -4 \pm 2\sqrt{2}$ , т. е. мы исследуем систему

$$\begin{cases} \dot{x} = 4 - 2xy, \\ \dot{y} = 2xy - y. \end{cases}$$

Отметим, что решением данной системы является прямая  $y = 0$ , а в силу теорем существования и единственности получаем, что интегральные кривые не пересекают данную прямую, т. е. интегральные кривые находятся либо целиком в верхней, либо целиком

в нижней полуплоскости. Поскольку концентрации  $x, y$  согласно химическому смыслу суть неотрицательные величины, будем рассматривать только случай верхней полуплоскости в фазовом пространстве:  $y \geq 0$ .

В координатах  $(u, v)$  найдём собственные векторы линеаризованной системы, соответствующие собственным числам  $\lambda_{1,2} = -4 \pm 2\sqrt{2}$ :

$$(A - \lambda E)\mathbf{h} = \begin{pmatrix} -d - \lambda & k_2 \\ d & -\lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \iff$$

$$\iff \begin{pmatrix} -4 \mp 2\sqrt{2} & -1 \\ 8 & 4 \mp 2\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix},$$

откуда находим собственные векторы  $\mathbf{h}^{1,2} = (1, -4 \mp 2\sqrt{2})$ , и интегральные кривые узла  $v = (-4 \mp 2\sqrt{2})u$  — решения линеаризованной системы (см. рис. 1.7). Относительно исходной системы в координатах  $(x, y)$  данный фазовый портрет показывает локальное поведение в точке покоя  $(1/2; 4)$ . Исследуем на монотонность исходную систему.

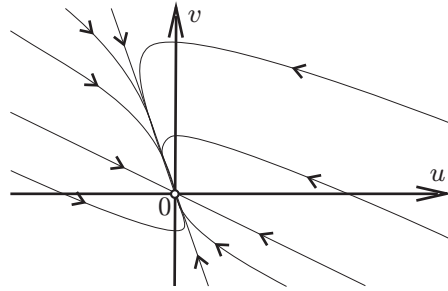


Рис. 1.7. Решение линеаризованной системы

Разделив второе уравнение на первое, находим

$$y'_x = \frac{1}{2} \cdot \frac{y(2x - 1)}{2 - xy}.$$

Фазовая плоскость разбивается гиперболой  $xy = 2$  и прямыми  $y = 0, x = 1/2$  на области монотонности (см. рис. 1.8), причём на гиперболе  $xy = 2$  у интегральных кривых вертикальные касательные (параллельные оси  $Oy$ ), а на прямой  $x = 1/2$  у интегральных кривых горизонтальные касательные (параллельные оси  $Ox$ ). Как мы отмечали, из того, что прямая  $y = 0$  является решением системы, следует, что интегральные кривые из верхней полуплоскости никогда не пересекают прямую  $y = 0$  и поэтому остаются в верхней полуплоскости. Исследуем на выпуклость интегральные кривые. Для этого найдём вторую производную:

$$y''_{xx} = \frac{y}{2(2 - xy)^3} \cdot ((2x - 1)^2 + (4 - y)(2 - xy)) =$$

$$= \frac{y}{2(2 - xy)^3} \cdot (4x^2 + x((y - 2)^2 - 8) + (9 - 2y)).$$

Справедливо представление  $4x^2 + x((y - 2)^2 - 8) + (9 - 2y) = 4(x - x_+(y))(x - x_-(y))$ , где  $x_{\pm}(y) = (8 - (y - 2)^2 \pm \sqrt{(8 - (y - 2)^2)^2 - 16(9 - 2y)})/8$  на множестве, точек в которых последний корень есть неотрицательная величина. По второй производной найдём

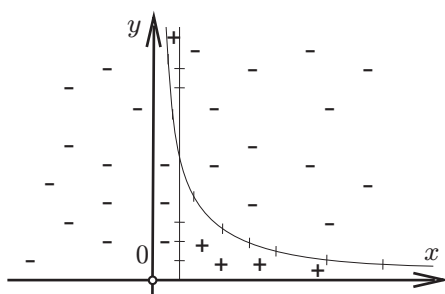


Рис. 1.8. Возрастание (+) и убывание (-)

участки выпуклости интегральных кривых (см. рис. 1.9), причём на кривых  $xy = 2$  и  $4x^2 + x((y - 2)^2 - 8) + (9 - 2y) = 0$  интегральные кривые имеют точки перегиба, т. е. меняют выпуклость. Наконец получаем окончательный фазовый портрет системы (см.

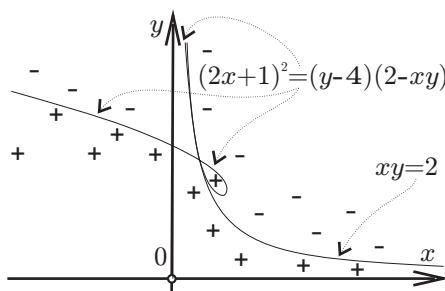
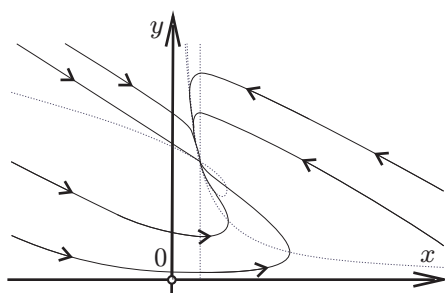


Рис. 1.9. Выпуклость (+) и вогнутость (-)

рис. 1.10).

Рис. 1.10. Модель Лотки:  $a = k_2 = k_0 = 2$ ,  $k_1 = 1$ 

Во всех разобранных случаях (см. рис. 1.5, 1.6, 1.10) со временем все интегральные кривые стремятся к точке покоя  $(x_0; y_0)$ , т. е.  $(x; y) \rightarrow (x_0; y_0)$  при  $t \rightarrow +\infty$ , и кривые выходят на стационарность. Как замечено ранее, справедливо равенство  $b(t) = k_0 a \cdot t + \text{const} - y(t) - x(t)$ , откуда вытекает, что  $b(t) \rightarrow +\infty$ ,  $t \rightarrow +\infty$ . Последнее выражение показывает, что данная система не может быть реализована, поскольку невозможно увеличение до бесконечности концентрации вещества  $B$ . Однако разобранный система может представлять фрагменты более сложных химических реакций.

### 1.1.2 Колебательные химические реакции. Реакция Белоусова — Жаботинского. Брюсселятор

Как сказано выше, возможность колебаний в химических системах утверждалась начиная с 1910 года, однако математические модели уравнений Лотки соответствовали неосуществимым и невозможным химическим реакциям. К тому же все попытки экспериментально обнаружить колебательные реакции долгое время не давали положительных результатов.

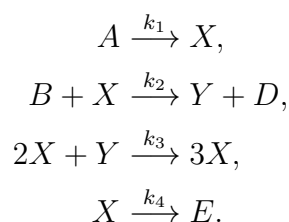
История этого открытия приведена в сводке цитат из книг [4], [3]. «В 1921 году У. Брей опубликовал статью, в которой достаточно подробно описана первая колебательная жидкофазная реакция разложения пероксида водорода, катализируемая иодатом. Хотя эксперимент осложнялся выделением кислорода, Брей осознал связь между своим открытием и прогнозом Лотки. Однако его работа не вызывала интереса в течение примерно 40 лет.

Современная история исследований колебательных химических реакций в жидкой фазе началась в 1951 году, когда Б. П. Белоусов открыл колебания концентраций окисленной и восстановительной форм церия в реакции взаимодействия лимонной кислоты с броматом, катализируемой ионами церия. Раствор регулярно менял свою окраску от бесцветной к желтой (обусловленной наличием  $Ce^{IV}$ ), затем снова к бесцветной ( $Ce^{III}$ ) и т. д. Белоусов провел достаточно подробное исследование этой реакции и, в частности, показал, что период колебаний сильно уменьшается с повышением кислотности среды и температуры. Реакция была удобна для лабораторных исследований. Колебания можно было легко наблюдать визуально, а их период находился в пределах 10–100 с, совпадая с естественным масштабом времени человека-наблюдателя.

В 1959 году Белоусов решился опубликовать статью в полужакрытых отчетах своего института по радиационной медицине [2].

В конце 1961 года работа Б. П. Белоусова была продолжена А. М. Жаботинским, который получил колебания при использовании в качестве восстановителя в реакции Белоусова не только лимонной, но и малоновой, а также яблочной кислот. А. М. Жаботинский провел подробные исследования колебаний в системе с малоновой кислотой, которая оказалась более удобным восстановителем, так как протекание реакции не осложнялось газовой выделением. Новость об этой изумительной реакции обошла весь мир, и в нескольких лабораториях (в СССР, США и Западной Европе) стали интенсивно изучать реакцию, которая сейчас широко известна под названием "реакция Белоусова-Жаботинского". Колебательные реакции наконец-то вошли в химические лаборатории.»

В качестве примера колебательной реакции рассмотрим упрощенную модель реакции Белоусова—Жаботинского, названную брюсселятором (модель Лефевра—Николиса—Пригожина) см. [4], [3], [1]. Данная упрощенная модель передает основные черты кинетического поведения колебательных систем:



Обозначим концентрации веществ  $A, B, D, X, Y$  через  $a, b, d, x, y$  соответственно. Концентрации  $a$  и  $b$  — управляющие концентрации, поддерживаемые постоянными. Напишем дифференциальную систему уравнений соответствующей химической системы:

$$\begin{cases} x' = k_1 a - k_2 b x + k_3 x^2 y - k_4 x, \\ y' = k_2 b x - k_3 x^2 y. \end{cases}$$

Найдём точки покоя системы (стационарные точки):

$$\begin{cases} k_1 a - k_2 b x + k_3 x^2 y - k_4 x = 0, \\ k_2 b x - k_3 x^2 y = 0 \end{cases} \iff \begin{cases} x_0 = \frac{k_1}{k_4} \cdot a, \\ y_0 = \frac{k_2 k_4}{k_1 k_3} \cdot \frac{b}{a}. \end{cases}$$

Исследуем поведение вблизи точки покоя  $(x_0; y_0)$ . Сделаем замену переменных  $x = u + x_0, y = v + y_0$ , чтобы исследовать систему в точке  $(0; 0)$ . В данной точке в линейном приближении получаем

$$\begin{cases} u' = (k_2 b - k_4)u + \frac{k_1^2 k_3}{k_4^2} a^2 v, \\ v' = -k_2 b u - \frac{k_2^2 k_3}{k_4^2} a^2 v. \end{cases}$$

Найдём собственные числа линеаризованной системы:

$$\begin{vmatrix} k_2 b - k_4 - \lambda & \frac{k_1^2 k_3}{k_4^2} a^2 \\ -k_2 b & -\frac{k_2^2 k_3}{k_4^2} a^2 - \lambda \end{vmatrix} = \lambda^2 + \left( \frac{k_1^2 k_3}{k_4^2} a^2 - k_2 b + k_4 \right) \cdot \lambda + \frac{k_1^2 k_3}{k_4} a^2 = 0.$$

Положим  $\tilde{b} = \frac{k_1^2 k_3}{k_4^2} a^2 - k_2 b + k_4, c = \frac{k_2^2 k_3}{k_4^2} a^2$  и  $D = \tilde{b}^2/4 - c$ . Возможны следующие случаи:

**I.** Рассмотрим случай  $D \geq 0$ , т. е. случай действительных собственных чисел  $\lambda_{\pm} = -\tilde{b}/2 \pm \sqrt{D}$ .

**Ia.** Пусть  $\lambda_{\pm}$  одного знака. Тогда в точке  $(x_0; y_0)$  неустойчивый узел, если  $\lambda_{\pm} > 0$ , и устойчивый узел если,  $\lambda_{\pm} < 0$ .

**Iб.** Пусть  $\lambda_{\pm}$  разного знака. Тогда в точке  $(x_0; y_0)$  седло.

**II.** Рассмотрим случай  $D < 0$ , т. е. случай комплексных собственных чисел  $\lambda_{\pm} = -\tilde{b}/2 \pm i\sqrt{-D}$ .

**IIa.** Пусть  $\tilde{b} = 0$  — случай чисто мнимых корней. Тогда в точке  $(x_0; y_0)$  особая точка — центр.

**IIб.** Пусть  $\tilde{b} \neq 0$  — случай корней разного знака. Тогда в точке  $(x_0; y_0)$  особая точка — фокус. В случае  $\tilde{b} > 0$  — устойчивый, а в случае  $\tilde{b} < 0$  — неустойчивый фокус.

Приведём исследование для наиболее интересного случая, когда появляется предельный цикл (аттрактор<sup>1</sup>), т. е. из какой точки мы бы не вышли, траектории будут приближаться к определённой кривой — аттрактору. Рассмотрим случай  $k_1 = k_2 = k_3 = a = 1, b = 5/2$ . Тогда  $\tilde{b} = 1/2, c = 1, D = 9/16 > 0$  и  $\lambda_{\pm} = -\tilde{b}/2 \pm \sqrt{D} = -1/2 \pm 3/4 > 0$ , т. е. имеем неустойчивый узел в особой точке, случай Ia.

<sup>1</sup>Аттрактор (англ. attract — привлекать, притягивать) — множество точек в фазовом пространстве динамической системы, к которым стремятся траектории системы. Если траектория прошла достаточно близко к аттрактору, то со временем она уже не покинет окрестность аттрактора и даже будет подходить к нему всё ближе и ближе, т. е. будет наблюдаться эффект притяжения к аттрактору.

Система принимает вид

$$\begin{cases} x' = 1 - 7x/2 + x^2y, \\ y' = 5x/2 - x^2y. \end{cases} \quad (1.1.1)$$

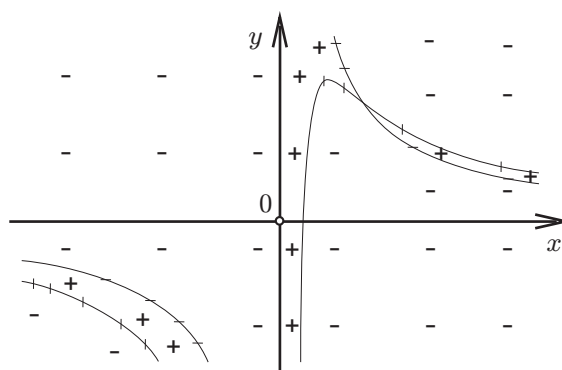


Рис. 1.11. Возрастание (+) и убывание (-)

Исследуем области возрастания и убывания на фазовой плоскости. Поделив одно уравнение на другое, получаем  $y'_x = \frac{x(5/2 - xy)}{1 - 7x/2 + x^2y}$ . Кривые  $x = 0$ ,  $y = 5/(2x)$ ,  $y = (7x/2 - 1)/x^2$  разбивают фазовую плоскость на области монотонности, т. е. в каждой области интегральные кривые либо возрастают, либо убывают (см. рис. 1.11). Плюсами на картинке мы обозначили множества, где интегральные кривые возрастают, минусами — где интегральные кривые убывают. При этом интегральные кривые пересекают гиперболу  $y = 5/(2x)$  и  $x = 0$  с горизонтальной касательной (так как  $y'_x = 0$ ), а кривую  $y = (7x/2 - 1)/x^2$  с вертикальной касательной (так как  $y'_x = \infty$ ) (см. рис. 1.11).

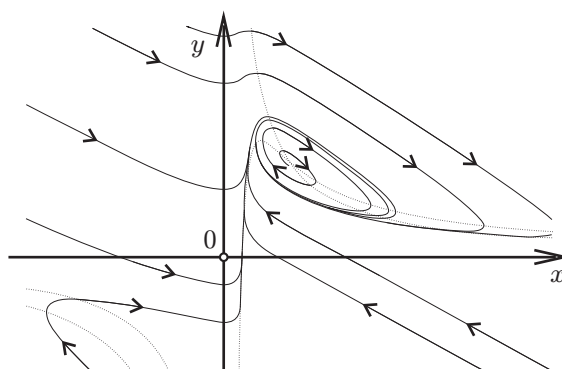


Рис. 1.12.

Покажем, что при заданных значениях параметров у брюсселятора существует и единствен предельный цикл. Для удобства сделаем замену переменных  $\xi = x + 1$ ,  $\eta = y + 5/2$ , т. е. перенесём особую точку в начало координат. Вместо переменных  $\xi$ ,  $\eta$  будем опять рассматривать  $x$  и  $y$ . Система примет вид

$$\begin{cases} x' = 3x/2 + 5x^2/2 + y(x + 1)^2, \\ y' = -5x/2 - 5x^2/2 - y(x + 1)^2. \end{cases}$$

Положим  $P(x, y) = 3x/2 + 5x^2/2 + y(x+1)^2$ ,  $Q(x, y) = -5x/2 - 5x^2/2 - y(x+1)^2$ ,  $\mathbf{n} = (P; Q)$ . Рассмотрим систему эллипсов

$$\frac{(x \cos \alpha - y \sin \alpha)^2}{9} + (x \sin \alpha + y \cos \alpha)^2 = R^2.$$

Вектор внешней нормали к данному эллипсу  $F(x, y) = 0$  задаётся вектором  $\mathbf{n} = (F'_x; F'_y)$ . Тогда скалярное произведение между векторами касательными к интегральной кривой системы и векторами внешней нормали к эллипсу равно

$$(\mathbf{n}, \tau) = P(x, y)F'_x(x, y) + Q(x, y)F'_y(x, y).$$

Скалярное произведение называется производной эллипса по дифференциальной системе и обозначается  $\frac{dF(x; y)}{dt}$ . Знак данной величины определяет косинус угла между интегральными кривыми и эллипсом. В нашем случае можно показать, что  $\frac{dF(x; y)}{dt} > 0$  для всех  $(x; y)$ , принадлежащих эллипсу с  $R \in (0; 1/7]$ , т. е. для всех точек вида  $x_R(t) = R(3 \cos \alpha \cos t + \sin \alpha \sin t)$ ,  $y_R(t) = R(3 \cos \alpha \sin t - \sin \alpha \cos t)$ , где последние равенства — параметризация эллипса. Заметим, что проверка неравенства  $\frac{dF(x; y)}{dt} > 0$  достаточно громоздка, поэтому мы опускаем выкладки.

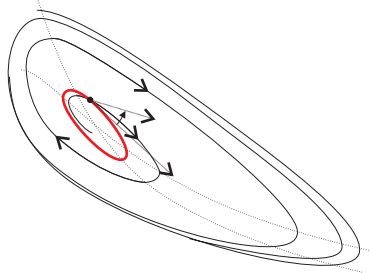


Рис. 1.13.

Таким образом мы доказали, что, поскольку  $\frac{dF(x; y)}{dt} > 0$ , угол между интегральными кривыми и эллипсом для  $R \in (0; 1/7]$  — величина, заключённая между  $-\pi/2$  и  $\pi/2$ , т. е. все интегральные кривые только входят в эллипс (см. рис. 1.13).

Аналогично, строится семейство кривых со свойством  $\frac{dF(x; y)}{dt} < 0$  в системе (1.1.1) (см. рис. 1.14). Но это означает, что интегральные кривые опять только входят в замкнутую кривую.

Следовательно, у системы существуют предельные циклы.

Скажем несколько слов о применении колебательных химических процессов. Отличительной особенностью таких режимов является их высокая чувствительность к малейшим внешним возмущениям. Чувствительность химической реакции к незначительным изменениям условий проведения эксперимента отмечена в реакции Белоусова—Жаботинского. Так, было показано, что переходы между различными режимами могут осуществляться за счет изменения концентрации микропримесей, содержащихся в малоновой кислоте. Проведение исследований в этой области открыло огромные перспективы по созданию принципиально новых методик анализа микроколичеств веществ.

Отметим, что нобелевский лауреат И. Р. Пригожин считал, что исследование колебательных химических реакций было одним из важнейших достижений науки XX столетия.



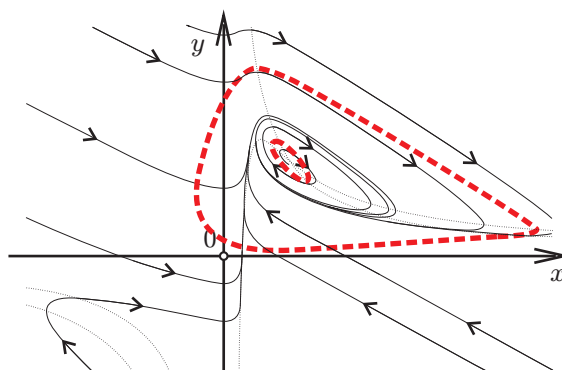


Рис. 1.14.

### Упражнения

**Упражнение 1.1.1.** Исследуйте на устойчивость точки равновесия. Найдите явное решение, постройте фазовый портрет:

$$\begin{cases} \dot{x} = -\cos y, \\ \dot{y} = \cos x. \end{cases}$$

**Упражнение 1.1.2.** Исследуйте на устойчивость точки равновесия. Постройте фазовый портрет:

$$\begin{cases} \dot{x} = x + y, \\ \dot{y} = 1 - x^2. \end{cases}$$

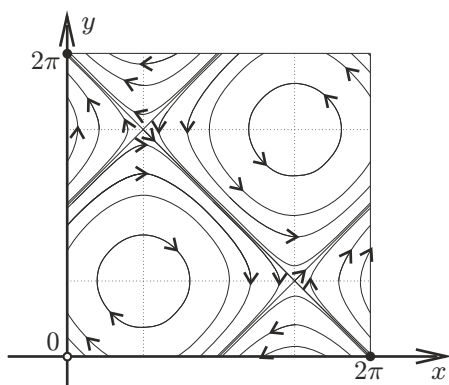


Рис. 1.15. К задаче 1.1.1

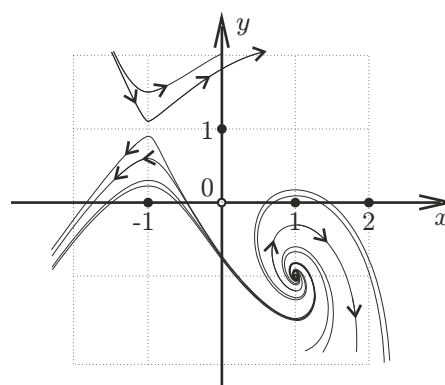


Рис. 1.16. К задаче 1.1.2

**Упражнение 1.1.3.** Следующая модель известна как модель выживания одного из двух видов:

$$\begin{cases} \dot{x} = x(24 - x - 2y), \\ \dot{y} = y(30 - 2x - y). \end{cases}$$

Исследуйте в модели выживания одного вида точки равновесия на устойчивость. Постройте фазовый портрет.

**Упражнение 1.1.4.** Следующая модель известна как модель сосуществования двух видов:

$$\begin{cases} \dot{x} = x(24 - 2x - y), \\ \dot{y} = y(30 - x - 2y). \end{cases}$$

Исследуйте в модели сосуществования двух видов точки равновесия на устойчивость. Постройте фазовый портрет.

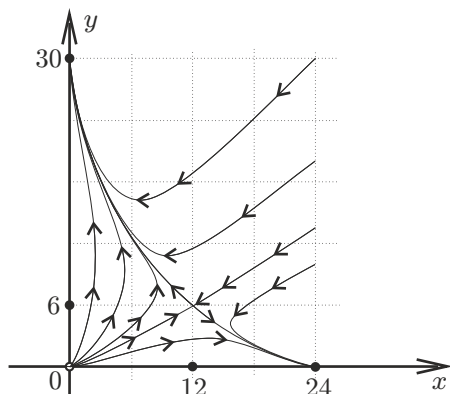


Рис. 1.17. К задаче 1.1.3

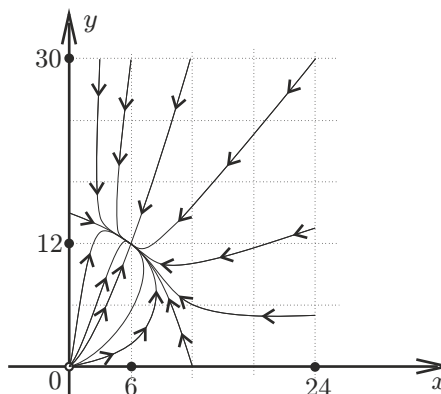


Рис. 1.18. К задаче 1.1.4

**Упражнение 1.1.5.** Найдите положения равновесия следующей системы:

$$\begin{cases} \dot{x} = -y - x \cdot \sqrt{x^2 + y^2} \cdot \sin \frac{\pi}{\sqrt{x^2 + y^2}}, \\ \dot{y} = x - y \cdot \sqrt{x^2 + y^2} \cdot \sin \frac{\pi}{\sqrt{x^2 + y^2}}, \end{cases}$$

и найдите все предельные циклы системы и исследуйте их на устойчивость.

**Ответы. 1.1.1** Решение системы:  $\sin y = -\sin x + C$ . Точки равновесия:  $(\frac{\pi}{2} + \pi m, \frac{\pi}{2} + \pi n)$ ; если  $m + n$  чётно, то точка равновесия — центр, если  $m + n$  нечётно, то точка равновесия — седло (см. рис. 1.15). **1.1.2** Точки равновесия:  $(1, -1)$  — неустойчивый фокус,  $(-1, 1)$  — седло (см. рис. 1.16). **1.1.3** Точки равновесия:  $(0, 0)$ ,  $(0, 30)$ ,  $(24, 0)$  и  $(12, 6)$ . Первые три точки: узел, последняя — седло (см. рис. 1.17). Популяция с начальным превосходством выживает, в то время как другая вымирает. **1.1.4** Точки равновесия:  $(0, 0)$ ,  $(0, 15)$ ,  $(12, 0)$  и  $(6, 12)$ . Первая точка — узел, вторая и третья — седло и последняя — узел (см. рис. 1.18). Решение с начальным условием  $x(0) > 0$ ,  $y(0) > 0$  стремится к  $(6, 12)$  при  $t \rightarrow \infty$ . **1.1.5** Одно положение равновесия  $(0, 0)$  и бесконечное счетное множество предельных циклов, которые являются окружностями с центрами в начале координат и радиусами  $r_n = 1/n$ ,  $n \in \mathbb{N}$ . Предельные циклы с нечетными номерами являются устойчивыми, а с четными — неустойчивыми. Фазовые траектории накручиваются на нечетные циклы, т. е. для предельных циклов с нечётными  $n$ , и раскручиваются для четных предельных циклов. *Указание:* докажите, что в полярной системе координат исходная система принимает вид: 
$$\begin{cases} \dot{r} = -r^2 \cdot \sin \frac{\pi}{r}, \\ \dot{\varphi} = 1 \end{cases}$$
. Далее исследуйте функцию  $-r^2 \cdot \sin \frac{\pi}{r}$ .

# Литература

- [1] *Ерёмин В. В., Каргов С. И., Успенская И. А., Кузьменко Н. Е., Лунин В. В.* Основы физической химии. Теория и задачи. // М.: Издательство «Экзамен», 2005.
- [2] *Белоусов Б. П.* «Периодически действующая реакция и ее механизм» в Сборнике рефератов по радиационной медицине за 1958 год. // М. Медгиз, 1959 г. с. 145 — 147.
- [3] *Муштакова С. П.* Колебательные реакции в химии // Соросовский образовательный журнал, 1997, № 7, с. 31 —36.
- [4] *Первухин О. К.* Колебательные реакции. // Издательство Санкт-Петербургского университета 1999.
- [5] *Lotka A. J.* Contribution to the Theory of Periodic Reactions // J.Phys.Chem. 1910, v. 14, p. 271.
- [6] *Lotka A. J.* Undamped Oscillations Derived from the Law of Mass Action // J.Amer.Chem.Soc., 1920, v. 42. p. 1595 —1599.
- [7] *Lotka A. J.* Elements of Physical Biology // 1925.