

# МАТЕМАТИЧКИ ПРИОД ЗА БРЗО ПРОЦЕНУВАЊЕ НА КИНЕТИЧКИТЕ ПАРАМЕТРИ ВО ОСНОВНАТА ДИФЕРЕНЦИЈАЛНА РАВЕНКА

**Лилјана Стефановска**

Технолошко-металуршки факултет, Скопје  
liljana@erebl.mf.ukim.edu.mk

**Драган Димитровски**

Институт за математика, Природно-математички факултет, Скопје

**Апстракт.** За брза проценка на количеството на продукт, кој се формира за време на одвивањето на една хемиска реакција, се користи теоремата на Чаплигин за диференцијални нееднакости.

## 1. ВОВЕД

Основниот закон на хемиската кинетика, кој е еден од основните закони во физичката хемија воопшто, е законот кој ја искажува брзината на одвивање на хемиската реакција:

$$v_{r-ja} = k \cdot C_A^m C_B^n \cdots C_C^p \quad (1)$$

каде што:

$v$  - е брзина на хемиската реакција,

$k$  - е константа на брзината,

$C_A, C_B, \dots, C_C$  - се концентрации на реактантите  $A, B, \dots, C$  за време  $t$ ,

$m, n, \dots, p$  - се парцијални редови на хемиската реакција по компоненти.

Бидејќи

$$v_{r-ja} = \frac{dx}{dt} \quad (2)$$

т.е. брзината на хемиската реакција всушност претставува брзина со која се формира продуктот  $x$  за време  $t$ , равенката (1) може да се запише во облик на нелинеарна диференцијална равенка од I ред:

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^m (b-x)^n \dots (c-x)^p \quad (3)$$

каде што  $a, b, \dots, c$  се почетни концентрации (количества) на реактантите  $A, B, \dots, C$ . Во пракса, во индустриските процеси, хемиските реакции течат со континуиран или дисконтинуиран дотур (додавање) на реактанти во текот на одвивањето на хемиската реакција. Во овој случај, равенката која ја опишува ваквата реакција се нарекува *хемиска* или *индустриска* диференцијална равенка и има облик:

$$\frac{dx}{dt} = k[a + \varphi_1(t) - x]^\alpha [b + \varphi_2(t) - x]^\beta \dots [c + \varphi_n(t) - x]^\gamma \quad (4)$$

каде што  $\varphi_i(t)$  се функции кои го изразуваат дотурот на реактантите. Тие се непрекинати функции, во случај кога дотурот на реактанти се врши континуирано во текот на одвивањето на реакцијата, или дискретни, кога дотурот на реактанти се врши во одредени временски интервали.

Во трудот [1] е покажано дека интеграцијата на равенката (3), која е со константни коефициенти, не претставува математички проблем, таа може да се реши при што се добива експлицитна зависност на времето  $t$  на одвивање на хемиската реакција од количеството на формиранiot продукт  $x$ , т.е.  $t = g(x)$ . Од аспект на примената, од поголемо значење е експлицитното одредување на инверзната функција  $x = g^{-1}(t)$  од решението на равенката (3), за да може во секое време  $t$  да се одреди количеството на формиранiot продукт  $x$ . Исто така, бидејќи  $a > x, b > x, \dots, c > x$  (формиранiot продукт е помал од било кое количество на реактант), реакцијата ќе заврши кога реактантите ќе останат во мали количества (на пр. ако  $a$  е најмалото почетно количество од реактантот  $A$ ) од редот на големина  $a/10^n, (n \in \mathbf{N})$ , односно  $a - x = a/10^n; x = a(1 - 1/10^n)$ . Од оваа равенка може да се пресмета времето на завршување на реакцијата. Бидејќи асимптотски  $x \rightarrow a$ , реакцијата може да се смета за завршена ако на пр. 95% од активната материја проресагирала.

Во овој труд предмет на разгледување ќе биде хемиска равенка (4) во интервалот на своето хемиско значење.

Мора да се напомене дека под поимот *ред на хемиска реакција* се подразбира збирот од парцијалните редови на сите реактанти кои учествуваат во хемиската реакција. Тоа е константа која најчесто е од редот на вредности од интервалот  $[0, 2]$ . Од друга страна, од аспект на хемиското значење, хемиската равенка има смисла ако во неа учествуваат до два реактанта и тогаш нејзината равенка е:

$$\frac{dx}{dt} = k[a + \varphi_1(t) - x]^\alpha [b + \varphi_2(t) - x]^\beta. \quad (5)$$

Равенката (5) се нарекува основна равенка, а нејзиното решение  $x(t)$  е вкупното количество на продукт формиран за време  $t$ . За брза оценка на решението  $x(t)$  на равенката (5) ќе примениме една квалитативна метода за оценка на сите решенија во интервалот на своето хемиско значење, а тоа е теоремата на Чаплигин за диференцијални нееднакости.

Проблемот на решавање на диференцијалните равенки се сведува на изнаоѓање на постапка со која преку квадратури ќе се добие општото решение на равенката. Меѓутоа општото решение понекогаш не е елементарна функција, тоа често е сложено за интеграција, па како нов проблем се јавува неговото проучување. Во такви случаи квалитативната анализа се јавува како најпогоден начин за проучување на особините на решението врз основа на особините на функциите кои се јавуваат во самата равенка, при што не мора да се знае општиот интеграл, а се добива глобална слика за сите решенија на диференцијалната равенка, не навлегувајќи во детали. Една од методите во квалитативната анализа е искажана со Чаплигиновата теорема за диференцијални нееднакости, со која формираме пар на оквирни криви кои го уоквируваат (врамуваат) решението на дадената диференцијална равенка. Оваа теорема се применува на диференцијални равенки од прв ред и на широки класи равенки од повисок ред, само што тогаш се поставува прашањето на границата на нејзината применливост. Така за оквирни криви избираме равенки кои се квадратурно решливи и полесни за проучување од дадената равенка, а нивните решенија го уоквируваат решението на дадената равенка. Во таа насока, во овој труд, се користи теоремата на Чаплигин за проучување на основната диференцијална равенка во хемиската кинетика.

**Теорема на Чаплигин:** Нека е зададена диференцијалната равенка

$$y' = f(x, y)$$

каде  $f(x, y)$  е непрекината функција во некоја отворена област  $\Omega$  и уште го задоволува условот на единственост на решението (Lipschitz-ов услов или друг услов). Нека  $y(x)$  е решение на дадената диференцијална равенка кое го задоволува почетниот услов  $y(x_0) = y_0$ , каде  $(x_0, y_0) \in \Omega$ . Нека  $v(x)$  е функција за која  $v(x_0) = y_0$  и таква да важи

$$v' - f(x, v) > 0$$

во областа  $\Omega$ . Тогаш за  $x_0 \leq x < x^*$  важи нееднаквоста

$$v(x) > y(x).$$

Исто така од нееднаквоста

$$u' - f(x, u) < 0$$

во областа  $\Omega$  и ако  $u(x_0) = y_0$ , следува дека

$$u(x) < y(x)$$

за  $x_0 \leq x < x^*$ .

Друг облик на оваа теорема, кој почесто се среќава во примената, е следниов:

**Теорема:** Нека се  $f_1(x, y)$ ,  $f(x, y)$ ,  $f_2(x, y)$  три непрекинати функции во  $\Omega$  такви да важи

$$f_1(x, y) < f(x, y) < f_2(x, y)$$

во  $\Omega$ . Тогаш важи и

$$u(x) < y(x) < v(x)$$

во  $\Omega$ , каде  $u(x)$ ,  $y(x)$ ,  $v(x)$  се респективно решенијата на следните диференцијални равенки

$$u' = f_1(x, u)$$

$$y' = f(x, y)$$

$$v' = f_2(x, v)$$

со почетен услов  $u(x_0) = y(x_0) = v(x_0)$ .

## 2. ПРОЦЕНКИ НА КОЛИЧЕСТВОТО ФОРМИРАН ПРОДУКТ

Ќе ги разгледаме поединечно можните случаи на хемиска реакција во која учествуваат до два реактанта, изразени преку основната равенка (5).

### 2.1. Реакција од 0-ти ред

Реакцијата е од 0-ти ред ако нејзината реакција е од видот

$$\frac{dx}{dt} = kC^0 \quad (6)$$

каде  $C^0$  е концентрација на реактантот која не се менува во текот на одвивање на реакцијата (или промената на концентрацијата е занемарлива). Решението на (6) е

$$x = k C^0 t, \quad (7)$$

а бидејќи тоа е експлицитно и во однос на количеството на формиран продукт  $x$ , во секој момент  $t$  може лесно да се определи количеството на формираниот продукт.

### 2.2. Реакција од I - ред

Хемиска реакција од прв ред настапува кога од еден реактант А се добива продукт В и се означува со:  $A \rightarrow B$ . Брзината на ваквата хемиската реакција се изразува со диференцијалната равенка:

$$\frac{dx}{dt} = k[a + \varphi_1(t) - x]. \quad (8)$$

Равенката (8) е линеарна равенка по  $x$  и таа може квадратурно да се реши. Нејзиното општо решение е од обликот:

$$x = e^{-kt} \left[ C + \int [ka + k\varphi_1(t)] e^{kt} dt \right].$$

Почетниот услов е:  $t = 0, x = 0$ , што означува дека на почеток на реакцијата нема формирано продукт. Оваа равенка го определува количеството на формираниот предукт и во неа се јавуваат квадратури кои често пати се нерешливи и затоа можеме да ги направиме и следниве проценки: за десната страна на равенката (8) важат неравенствата

$$k(a - x) \leq k[a + \varphi_1(t) - x] \leq ka.$$

Функциите  $ka$  и  $k(a - x)$  кои ги земаме како ограничувања на десната страна од равенката (8), согласно на теоремата на Чаплигин, ги земаме за десни страни на две диференцијални равенки:

$$\frac{dx}{dt} = ka$$

и

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x).$$

Првата диференцијална равенка на десната страна има функција која е добиена од (8) за  $\varphi_1(t) = x$  (дотурот на реактантот е еднаков на количеството на формираниот продукт) и има решение  $x = a(1 - e^{-kt})$ . Втората диференцијална равенка за десна страна има функција која е добиена пак од (8), но за  $\varphi_1(t) = 0$  (нема дотур на ново количество на реактант) и има решение  $x = kat$ . Двете решенија задоволуваат ист граничен услов за  $t = 0, x = 0$ . Овие два случаи се гранични случаи, а сите случаи кои може да настанат се меѓу нив. Според теоремата на Чаплигин, во интервалот на своето хемиско значење:

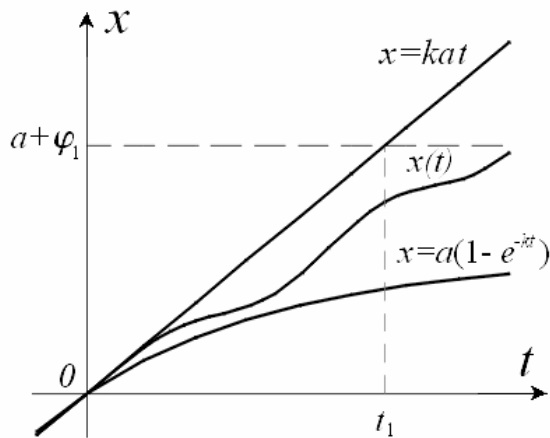
$$0 \leq x \leq a + \varphi_1(t), \quad (9)$$

за решението на равенката (8) ќе важат следниве проценки за количеството на формиран продукт:

$$a(1 - e^{-kt}) \leq x(t) \leq kat \quad (10)$$

во време  $0 \leq t < t_1$ . Времето  $t_1$  се пресметува од равенката  $kat_1 = a + \varphi_1(t)$ .

Графичкиот приказ на оквирните неравенства (10) е претставен на Сл.1. Гледаме дека секогаш може да се направи брза проценка на формиранит продукт во време  $t$ , ( $0 \leq t < t_1$ ), при што количество продукт секогаш е помало од вредноста на линеарната функција  $x = kat$ , а поголемо од вредноста на нелинеарната функција  $x = a(1 - e^{-kt})$ .



**Слика 1.** Уоквирување на количеството формиран продукт за хемиска реакција од I ред (равенка (8))

### 2.3. Реакција од II- ред со два реактанта со еднакви почетни концентрации

Нека во равенката (5) почетните количества (концентрации) на реактанти  $a$  и  $b$  се еднакви и нека  $\alpha = \beta = 1$ , т.е. секој реактант има парцијален ред на реакција еднаков на 1. Во овој случај основната диференцијална равенка ќе биде од обликот:

$$\frac{dx}{dt} = k[a + \varphi_1(t) - x]^2 \quad (11)$$

и претставува хемиска реакција од II ред. За десната страна на равенката (11) ги формираме следниве оквирни функции:

$$k(a - x)^2 \leq k[a + \varphi_1(t) - x]^2 \leq k a^2 \quad (12)$$

со истото гранично значење и почетни услови како кај реакцијата од I ред (точка 2.2). Тогаш за количеството на формиран продукт  $x(t)$  во интервалот на своето хемиско значење (9), согласно на теоремата на Чаплигин, ќе важи следнава проценка:

$$\frac{ka^2 t}{1 + kat} \leq x(t) \leq ka^2 t. \quad (13)$$

Оквирните функции во (13) се добиваат како решенија на диференцијални равенки и тоа: функцијата  $x = ka^2 t$  е решение на диференцијалната равенка

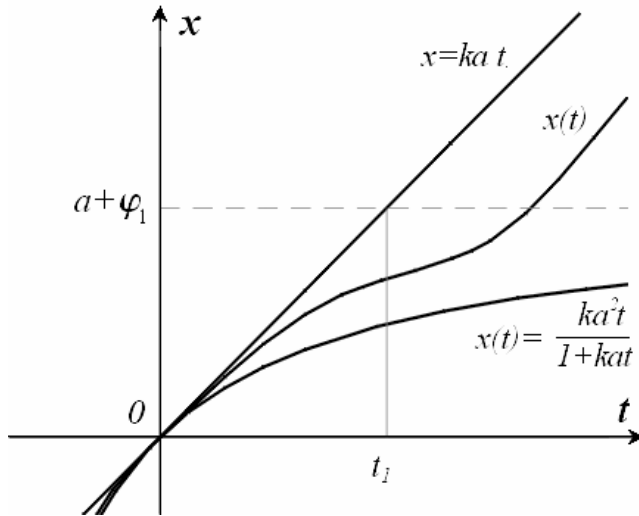
$$\frac{dx}{dt} = ka^2,$$

додека функцијата  $x = \frac{ka^2 t}{1 + kat}$  е решение на диференцијалната равенка

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2.$$

Неравенствата (13) даваат можност за брзо проценување на формируваниот продукт во произволно време  $t \in [0, t_1)$ , каде  $t_1$  се одредува од равенката  $a + \varphi_1 = ka^2 t_1$ . Графичкиот приказ на оквирните неравенства (13) е претставен на Сл. 2.





**Слика 2.** Уоквирување на количеството формиран продукт за хемиска реакција од II ред (равенка (11))

#### 2.4. Реакција од II- ред со два реактанта со различни почетни концентрации

Нека во хемиската реакција од II ред учествуваат два реактанта  $a$  и  $b$ , но со различни почетни концентрации ( $a \neq b$ ,  $a < b$ ) и нека се тие со ист парцијален ред еден:  $\alpha = \beta = 1$ . Ваквата хемиска реакција се претставува со диференцијалната равенка:

$$\frac{dx}{dt} = k[a + \varphi_1(t) - x][b + \varphi_2(t) - x] \quad (14)$$

за чија десна страна може да се формираат граничните неравенства:

$$k(a - x)(b - x) \leq k[a + \varphi_1(t) - x][b + \varphi_2(t) - x] \leq kab. \quad (15)$$

За решението на равенката (14) важат следните проценки:

$$\frac{ab[e^{(a-b)kt} - 1]}{ae^{(a-b)kt} - b} \leq x(t) \leq kabt \quad (16)$$

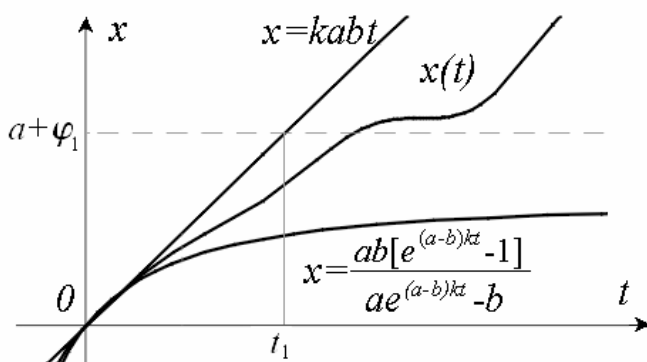
во интервалот на своето хемиско значење (9) и за време  $t \in [0, t_1)$ , каде  $t_1$  се одредува од равенката  $a + \varphi_1 = kabt_1$ . И во овој случај, аналогно како во претходните случаи и со исто значење, левата и десната оквирна крива во (16) се решенија респективно на диференцијалните равенки

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$$

и

$$\frac{dx}{dt} = kab.$$

Графичкиот приказ на оквирните неравенства (16) е прикажан на Сл. 3.



**Слика 3.** Уоквирување на количеството формиран продукт за хемиска реакција од II ред (равенка (14))

## 2.5. Произволна реакција од ред помал од два

Нека во хемиската реакција од обликот (5) учествуваат два реактанта  $a$  и  $b$  со различни почетни концентрации ( $a \neq b$ ,  $a < b$ ) и нека се тие со различни парцијални редови  $\alpha \neq \beta$  и уште нека  $\alpha + \beta \leq 2$ . Нека  $\alpha > 1$ , а  $\beta < 1$ . Ваквата хемиска реакција се претставува со диференцијалната равенка

$$\frac{dx}{dt} = k[a + \varphi_1(t) - x]^\alpha [b + \varphi_2(t) - x]^\beta, \quad (17)$$

за чија десна страна може да се формираат следниве неравенства:

$$\begin{aligned} k(a-x)^2 &\leq k[a-x]^\alpha [b-x]^\beta \leq k[a + \varphi_1(t) - x]^\alpha [b + \varphi_2(t) - x]^\beta \leq \\ &\leq k a^\alpha b^\beta. \end{aligned} \quad (18)$$

Согласно на теоремата на Чаплигин, за решението на равенката (17) во интервалот на своето хемиско значење (9) и за време  $t \in [0, t_1)$ , каде  $t_1$  се одредува од равенството  $a + \varphi_1 = ka^\alpha b^\beta t_1$ , важи следната брза и груба проценка:

$$\frac{ka^2 t}{1 + kat} \leq x(t) \leq ka^\alpha b^\beta t. \quad (19)$$

Графичкиот приказ на оваа проценка е сличен како на Сл.2.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бертолино М. *Методи применене анализе (нумеричка анализа)*, Београд, Математичка библиотека, књига 43
- [2] Димитровски Д, Лазаревска Л. *Еден елементарен пример на хемиската диференцијална равенка*, Год. збор. Матем. фак. 29(121-129), 1978
- [3] Стефановска Л. *Примена Чаплигинови теореме на диференцијалне једначине биологије и хемије*, магистерски труд, Природно-математички факултет, Универзитет во Белград, 1981