УДК 519.6 + 544.77

ФУРЬЕ – ПРЕДСТАВЛЕНИЕ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

М.Е. Коржова, Б.А. Марков

В настоящей работе предлагается новый подход к записи химических реакций в коллоиде, имеющих колебательный характер. Вводится новая характеристика превращений вещества – фаза, для которой строится уравнение типа «реакция-диффузия». Далее строится задача типа Флорина, решение которой единственно. Приводится простой пример решения для частного случая.

Ключевые слова: коллоиды, задача Флорина, задача с запаздыванием, химическая кинетика.

Обычно для решения вопроса о химических превращениях используется система уравнений «реакция-диффузия», представляющие собой параболические уравнения с линейными или нелинейными правыми частями. Такая запись предполагает, что химическая реакция проходит с той или иной вероятностью пропорционально концентрации химических веществ.

В случае коллоида сложно не только определить химические реакции, которые происходят, но остаётся открытым вопрос о химических веществах, составляющих коллоид. Вопрос можно поставить даже так: будет ли коллоид, смесь веществ, обнаруживать свойства того или иного вещества из своего состава или же в смеси будет проявляться нечто иное?

Поэтому для коллоида представляется разумным использовать другой подход, основанный на состоянии коллоида. Вещества в коллоиде выделить трудно, поэтому будем использовать понятие фазы превращения – текущего состояния мицелл коллоида и их взаимодействия с межмицеллярной жидкостью [4].

Пусть фаза коллоида может быть задана некоторой величиной Φ, которая зависит, вообще говоря, от времени и пространства (в настоящем сообщении ограничимся только пространственной зависимостью). Пусть реакция обратима, тогда концентрацию мицелл можно задать как Фурье-ряд от фазы превращения коллоида, $n = \sum_{j=0}^{\infty} a_j \cos(j\Phi) + \sum_{j=1}^{\infty} b_j \sin(j\Phi)$, где a_j, b_j – некоторые числовые коэффициенты. Предположим, что правая часть уравнения «реакция-диффузия», определяющая ход взаимодействия концентрации n с межмицеллярной жидкостью, может быть задана как $m = \sum_{j=0}^{\infty} A_j \cos(j\Phi) + \sum_{j=1}^{\infty} B_j \sin(j\Phi)$, где A_j, B_j – числа.

Тогда мы получаем уравнение «реакция-диффузия» в виде:

$$\frac{\partial n}{\partial t} - D\Delta n = m,$$

где D – диффузия, Δ – обычный оператор Лапласа.

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы поставить задачу и построить её решение в стационарном одномерном случае для частного модельного случая $m = \cos(2\Phi)$, $n = \cos(\Phi) + \sin(\Phi)$.

Постановка математической задачи. Заметим, что диаграмма правой и левой частей (рис. 1).

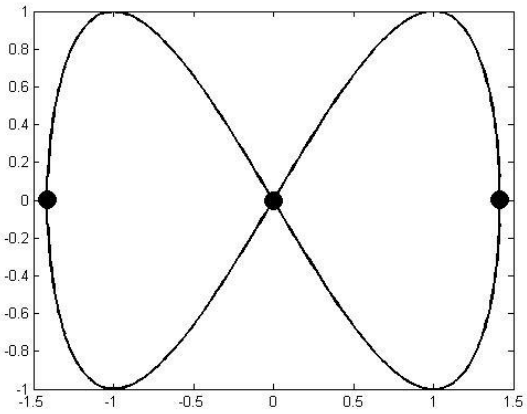

Рис. 1. Диаграмма $n = \cos(\Phi) + \sin(\Phi)$ по оси абсцисс и $m = \cos(2\Phi)$ по оси ординат. Чёрными точками выделены особые точки системы

Задача нелинейна, и её решение может быть и не единственным. Например, если $\Phi = \frac{\pi}{4}$ или $\Phi = \frac{3\pi}{4}$, то решение может быть просто постоянной. Такое решение, по-видимому, лишено физико-химического смысла, и его следует исключить из рассмотрения.

Чтобы этого достичь, применим подход, предложенный А.М. Ильиным [3] для уравнения с оператором Лизеганга [4] (уравнения с частной формой запаздывания). Выразим $m = \cos(2\Phi)$ через $n = \cos(\Phi) + \sin(\Phi)$. Получим $m = \pm n\sqrt{2 - n^2}$. Теперь наша задача состоит в том, чтобы организовать «переключение» между этими ветвями.

Пусть есть точка, где $\Phi = \frac{\pi}{4}$ и точка, где $\Phi = \frac{5}{4}\pi$. Решение уравнения в этих точках может быть и постоянным, и чтобы этого избежать, потребуем у нормальной производной в этой точке, чтобы она была бы отлична от нуля: $\left.\frac{\partial n}{\partial \nu}\right|_{x_0} = \lambda \neq 0$. В результате мы получим новую задачу с тремя краевыми условиями – в стационарном случае это будет задача на собственные значе-

ния для нелинейного уравнения. Конечно, такая задача не будет вполне соответствовать исходному уравнению, так как в точках, где поставлено условие $\left.\frac{\partial n}{\partial \nu}\right|_{x_0} = \lambda \neq 0$, производная может не существовать.

Пусть нам необходимо решить задачу $-D\Delta n = m$ в области S, скажем, на отрезке $x \in [0;1]$. Тогда пусть точка $x = x_1$ – та точка, где решение уравнения $-D\Delta n = m$ достигло значения $n = \sqrt{2}$. Тогда задача на этом отрезке имеет вид:

$$\begin{cases} n'' = n\sqrt{2-n^2} \\ n|_{x=1} = 0, n|_{x=x_i} = \sqrt{2} \\ \left.\frac{dn}{dx}\right|_{x=x_i} = \lambda, \ x \in [x_1;1] \end{cases} \quad (1)$$

Несложно видеть, что в (1) мы получаем стационарный аналог задачи Флорина [1, 2], для которого существует решение при определённом значении x_1.

Таким образом, вся область будет разбита на строго определённые участки, где нужно пользоваться той или иной формулой.

Скажем, задача (1) на следующем участке, где решение будет меняться от $\sqrt{2}$ до $-\sqrt{2}$, имеет вид:

$$\begin{cases} n'' = -n\sqrt{2-n^2} \\ n|_{x=x_2} = -\sqrt{2}, n|_{x=x_1} = \sqrt{2}, \\ \left.\frac{dn}{dx}\right|_{x=x_2} = \lambda, \ x \in [x_2;x_1] \end{cases} \quad (2)$$

и так далее. В результате мы получаем цепочку квазилинейных стационарных задач Флорина вида (2), для каждой из которых существует единственное решение.

Численное решение задачи (пример). Решение построенных задач можно построить методом, например, стрельбы. В результате на каждом из фрагментов можно построить решение, довольно слабо отличающееся от прямой линии.

Для построения решения необходимо разбить область на фрагменты, поставив на каждом соответствующие краевые условия.

Пусть необходимо решить задачу (1) на отрезке $x \in [-1;3]$.

Разобьём участок на 4 и на каждом поставим краевую задачу:

$$\begin{cases} n_1'' = -n_1\sqrt{2-n_1^2} \\ n_1|_{x=-1} = \sqrt{2},\ n_1|_{x=0} = -\sqrt{2}\ ; \\ \left.\dfrac{dn_1}{dx}\right|_{x=0} = -\sqrt{2},\ \ x \in [-1;0] \end{cases} \tag{3.1}$$

$$\begin{cases} n_2'' = -n_2\sqrt{2-n_2^2} \\ n_2|_{x=0} = -\sqrt{2},\ n_2|_{x=1} = +\sqrt{2}\ ; \\ \left.\dfrac{dn_2}{dx}\right|_{x=1} = +\sqrt{2},\ \ x \in [0;1] \end{cases} \tag{3.2}$$

$$\begin{cases} n_3'' = -n_3\sqrt{2-n_3^2} \\ n_3|_{x=1} = \sqrt{2},\ n_3|_{x=2} = -\sqrt{2}\ ; \\ \left.\dfrac{dn_3}{dx}\right|_{x=2} = -\sqrt{2},\ \ x \in [1;2] \end{cases} \tag{3.3}$$

$$\begin{cases} n_4'' = -n_4\sqrt{2-n_4^2} \\ n_4|_{x=2} = -\sqrt{2},\ n_4|_{x=3} = +\sqrt{2}\ . \\ \left.\dfrac{dn_4}{dx}\right|_{x=3} = +\sqrt{2},\ \ x \in [2;3] \end{cases} \tag{3.4}$$

А решением всей задачи будем считать функцию u, построенную следующим образом:

$$u = \begin{cases} u_1,\ \ x \in [-1;0] \\ u_2,\ \ x \in [0;1] \\ u_3,\ \ x \in [1;2] \\ u_4,\ \ x \in [2;3] \end{cases}.$$

Результат численного решения приведён на рисунке 2.

Задача (3.1–3.4) решалась методом итераций, отклонение составило 10^{-8}.

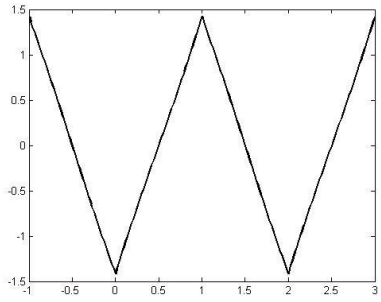

Рис. 2. Результат численного решения задачи (3.1–3.4), полученный методом разбиения на отрезки

Из рисунка видно, что решение действительно имеет разрывы производных в точках, где происходит смена знака правой части. Более гладкое решение невозможно.

Выводы. Рассмотрена постановка задачи, не имеющей классического единственного решения, позволяющая находить неклассическое решение с разрывами производной искомой функции.

Библиографический список

1. Флорин, В.А. Одномерная задача уплотнения с учетом старения, нелинейной ползучести и разрушения структуры грунта / В.А. Флорин // Известия АН СССР, О.Т.Н. – 1953. – № 9.

2. Бижанова, Г.И. О классической разрешимости одномерных задач со свободной границей Флорина, Маскета–Веригина и Стефана / Г.И. Бижанов // Зап. научн. сем. ПОМИ, 243. – 1997. – 30–60.

3. Ильин, А.М. Нелинейное уравнение диффузии и кольца Лизеганга / А.М. Ильин, Б.А. Марков // Доклады Академии наук. – 2011. – Т. 440, N 2, сентябрь. – С. 164–167.

4. Сухарев, Ю.И. Нелинейность гелевых оксигидратных систем / Ю.И. Сухарев, Б.А. Марков. – Изд-во УрО РАН, 2005.