Reakcja Bielousowa-Żabotyńskiego

1 Kryteria pomocne przy badaniu stabilności punktów stacjonarnych

Często badamy układy dynamiczne w pobliżu punktów stacjonarnych. Rozważamy wtedy ich postać zlinearyzowaną:

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

gdzie A jest macierzą jakobiego w punkcie stacjonarnym. Przypomnijmy, że zachowanie małych wychyleń z położenia równowagi dane jest przez:

$$x(t) = ae^{\lambda t}$$

i λ jest pierwiastkiem wielomianu charakterystycznego:

$$|A - I\lambda| = 0$$

Dla układu n równań wielomian ten można zapisać w postaci:

$$P(\lambda) = \lambda^n + a_1\lambda^{n1} + \cdots + a_n = 0$$

i a_i są rzeczywiste.

1.1 Reguła Routa-Hurwitza

Kryterium RH daje warunek konieczny i wystarczający na to, że $Re\lambda < 0$ jeśli $a_0 = 1$ i dla $k = 1, \ldots, n$ spełnione są nierówności:

$$
\begin{aligned}
a_n &> 0 && (1)\\
D_1 &= a_1 > 0 && (2)\\
D_2 &= \begin{vmatrix} a_1 & a_3 \\ 1 & a_2 \end{vmatrix} > 0 && (3)\\
D_3 &= \begin{vmatrix} a_1 & a_3 & a_5 \\ 1 & a_2 & a_4 \\ 0 & a_1 & a_3 \end{vmatrix} > 0 && (4)\\
&\vdots && (5)\\
D_k &= \begin{vmatrix} a_1 & a_3 & a_5 & . & . \\ 1 & a_2 & a_4 & . & . \\ 0 & a_1 & a_3 & . & . \\ 0 & 1 & a_2 & . & . \\ . & . & . & . & . \\ 0 & . & . & . & a_k \end{vmatrix} > 0 && (6)
\end{aligned}
$$

Przykład: Dla wielomianu:

$$\lambda^3 + a_1\lambda^2 + a_2\lambda + a_3 = 0$$

warunek aby $Re\lambda < 0$ ma postać:

$$a_1 > 0, \qquad a_3 > 0 \qquad a_1 a_2 - a_3 > 0$$

1.2 Związki między pierwiastkami wielomianu a jego współczynnikami

Jeśli wielomian charakterystyczny ma n różnych niezerowych pierwiastków to:

$$\sum_{i=1}^{n} \lambda_i = -a_1, \quad \sum_{i,j;i\neq j}^{n} \lambda_i\lambda_j = a_2, \quad \ldots, \quad \Pi_{i=1}^{n}\lambda_i = (-1)^n a_n$$

1.3 Reguła znaku Kartezjusza (Descartes'a)

Zakładamy, że $a_0 > 0$. Niech N będzie ilością zmian znaku w ciągu współczynników $\{a_0, a_1, \ldots, a_n\}$. Wówczas reguła znaku Kartezjusza mówi, że istnieje N albo $N-2$ albo $N-4, \ldots$ rzeczywistych pierwiastków dodatnich.

Zamieniając $\omega = -\lambda$ i stosując regułę ponownie dostajemy informację o ilości pierwiastków ujemnych.

Przykład

$$\lambda^3 + a_1\lambda^2 - a_2\lambda + a_3 = 0$$

i $a_i > 0$ w ciągu $\{+ + - +\}$ zmiana znaku występuje dwukrotnie zatem mogą istnieć dwa albo 0 rzeczywiste dodatnie pierwiastki. Teraz podstawiamy $\omega = -\lambda$ i mnożąc otrzymane równanie przez -1:

$$\omega^3 - a_1\omega^2 - a_2\omega - a_3 = 0$$

w ciągu $\{+ - - -\}$ zmiana znaku następuje tylko raz, zatem istnieje dokładnie jeden pierwiastek rzeczywisty dodatni ω tzn. jeden pierwiastek ujemny λ.

2 Reakcja Biełousowa -Żabotyńskiego (B-Z)

Na podstawowy mechanizm reakcji oryginalnie odkrytej przez Biełousowa(1951) składa się utlenianie kwasu malanowego w środowisku kwaśnym przez jony bromianowe BrO_3^- w obecności katalizatora - jonów ceru. Okresowe oscylacje obserwowane są w stężeniu jonów ceru. Oscylacje przejawiały się jako zmiany koloru przy przejściu Ce^{+3} w Ce^{+4}. Obecnie znanych jest wiele reakcji, które mogą zachowywać się okresowo. Mianem reakcji BŻ nazywa się klasę reakcji, w których związek organiczny jest utleniany przez jony bromianowe wspomagane jonami metalu w środowisku kwaśnym. Jeśli substraty dyfundują mogą się wówczas wytwarzać wzory przestrzenne. Dla katalizatorów będących jonami innych metali np. żelaza Fe^{+2} i Fe^{+3} zmiany barw mogą być bardziej spektakularne czerwony$\leftrightarrow$ niebieski.

Mechanizm oryginalnej reakcji zachodzi w układzie

$$CH_2(COOH)_2 - KBrO_3 - H_2SO_4 - Ce_2(SO_4)_3$$

(kwas malonowy- bromian potasu - kwas siarkowy - siarczan ceru)
i jest dość skomplikowany — składa się z 18 etapów. Produktami końcowymi tej reakcji są dwutlenek węgla, kwas mrówkowy i kwas bromomalonowy.

Będziemy rozważać uproszczoną wersję reakcji B-Z

$$A + Y \xrightarrow{k_1} X + P \tag{7}$$
$$X + Y \xrightarrow{k_2} 2P \tag{8}$$
$$A + X \xrightarrow{k_3} 2X + 2Z \tag{9}$$
$$2X \xrightarrow{k_4} P + A \tag{10}$$
$$Z \xrightarrow{k_5} fY \tag{11}$$

gdzie: $X - HBrO_2$ kwas bromawy, $Y - Br^-$ jon bromkowy, $Z - Ce^{4+}$, $P - HOBr$ produkt, $A - BrO_3^-$ — ma stałe stężenie, f jest mnożnikiem analitycznym i wynosi około 0.5.

Stężenie A i B są stałe stężenie P nas nie interesuje, zatem z prawa działania mas dostajemy:

$$\frac{dx}{dt} = k_1ay - k_2xy + k_3ax - 2k_4x^2 \tag{12}$$
$$\frac{dy}{dt} = -k_1ay - k_2xy + fk_5z \tag{13}$$
$$\frac{dz}{dt} = 2k_3ax - k_5z \tag{14}$$

Trzeba teraz jakoś przejść do układu bezwymiarowego. Jedna z możliwości jest następująca:

$$x^* = \frac{x}{x_0}, y^* = \frac{y}{y_0}, z^* = \frac{z}{z_0}, t^* = \frac{t}{t_0} \tag{15}$$
$$x_0 = \frac{k_3a}{k_4} \approx 1.2 \cdot 10^{-7} mol, y_0 = \frac{k_3a}{k_2} \approx 6 \cdot 10^{-7} mol, \tag{16}$$
$$z_0 = \frac{2(k_3a)^2}{k_4k_5} \approx 5 \cdot 10^{-3} mol, t_0 = \frac{1}{k_5} \approx 50s \tag{17}$$
$$\epsilon = \frac{k_5}{k_3a} \approx 5 \cdot 10^{-5}, \delta = \frac{k_4k_5}{k_2k_3a} \approx 2 \cdot 10^{-4} \tag{18}$$
$$q = \frac{k_1k_4}{k_2k_3} \approx 8 \cdot 10^{-4}, (f \approx 0.5) \tag{19}$$

Warto tu zauważyć, że ϵ δ i q są dodatnie i małe. Po podstawieniu do naszych równań dostajemy:

$$\epsilon\frac{dx}{dt} = qy - xy + x(1-x) \tag{20}$$

$$\delta\frac{dy}{dt} = -qy - xy + 2fz \tag{21}$$

$$\frac{dz}{dt} = x - z \tag{22}$$

Po krótkich obliczeniach w pakiecie symbolicznym:

```
syms q x y f z positive
syms epsi delta positive
syms lam

f1=(q*y-x*y+x-x*x)/epsi;
f2=(-q*y-x*y+2*f*z)/delta;
f3=x-z;
S=solve(f1, f2, f3)
disp([S.x S.y S.z])

A=jacobian([f1; f2; f3], [x,y,z])
 I=eye(3);
 DA=simple(det(A-I*lam))
pretty(collect(DA,lam))
```

dostajemy punkty stacjonarne:

$$x^* = \left[\begin{array}{c} 0 \\ -1/2\,q + 1/2 - f + 1/2\,\sqrt{q^2 + 2\,q + 12\,f\,q + 1 - 4\,f + 4\,f^2} \\ -1/2\,q + 1/2 - f - 1/2\,\sqrt{q^2 + 2\,q + 12\,f\,q + 1 - 4\,f + 4\,f^2} \end{array}\right]$$

i

$$x^* = z^*$$

oraz

$$y^* = \frac{2fx^*}{q + x^*}$$

jakobian:

$$A = \left[\begin{array}{ccc} \frac{-y+1-2\,x}{\epsilon} & \frac{q-x}{\epsilon} & 0 \\ -\frac{y}{\delta} & \frac{-q-x}{\delta} & 2\,\frac{f}{\delta} \\ 1 & 0 & -1 \end{array}\right]$$

i równanie charakterystyczne

$$\lambda^3 + A\lambda^2 + B\lambda + C = 0$$

gdzie:

$$\begin{aligned}
A &= \frac{(\epsilon\,\delta + y\,\delta + \epsilon\,q + 2\,x\,\delta - \delta + \epsilon\,x)}{\epsilon\,\delta} \\
&= 1 + \frac{q+x}{\delta} + \frac{y+2x-1}{\epsilon} \\
&= 1 + \frac{q+x}{\delta} + \frac{E}{\epsilon} \\
B &= \frac{(-\delta - x + 2\,q\,x + 2\,x^2 - q + 2\,x\,\delta + \epsilon\,q + \epsilon\,x + 2\,q\,y + y\,\delta)}{\epsilon\,\delta} \\
&= \frac{q+x}{\epsilon} + \frac{E}{\epsilon} + \frac{(q+x)E + y(q-x)}{\epsilon\delta} \\
C &= \frac{2\,q\,y - q + 2\,q\,x - 2\,f\,q + 2\,x^2 - x + 2\,f\,x}{\epsilon\,\delta} \\
&= \frac{x^2 + q(2f+1)}{\epsilon\delta}
\end{aligned}$$

i $E > 0$ po podstawieniu związku między x^* i y^*. Zatem $A > 0$ i $C > 0$. Z reguły znaku Descartes wynika, że przynajmniej jedna wartość własna macierzy A jest rzeczywista i ujemna. Pozostały warunek konieczny i wystarczający by części rzeczywiste wszystkich λ były ujemne to z kryterium Routha-Hurwitza $AB - C > 0$. Zatem gdy spełniona jest ta nierówność stan stacjonarny jest liniowo stabilny. Dla punktu bifurkacji $AB = C$ możemy znaleźć pierwiastki równania charakterystycznego:

```
syms A B lam  positive
f1=lam^3 + A*lam^2 + B*lam + A*B;
S=solve(f1)
```

$$\lambda = -A; \pm i\sqrt{B}$$

Zatem w pobliżu powierzchni bifurkacji spełnione są warunki twierdzenia Hopfa i układ ma cykl graniczny o małej amplitudzie.