LINEÁRIS METILSZILIKON-OLAJOK ÁTRENDEZŐDÉSÉNEK MATEMATIKAI TÁRGYALÁSA, II.

PRÉKOPA ANDRÁS és RÉVÉSZ PÁL

Az [1] dolgozatban szerepel a következő differenciálegyenletrendszer:

$$
(1)\qquad
\begin{aligned}
\frac{dN_0(t)}{dt} &= \frac{\alpha}{R}\{R^2-(N+R)\,N_0(t)\}\,,\\
\frac{dN_k(t)}{dt} &= \frac{\alpha}{R}\left\{R^2-\sum_{n=0}^{k-1}\sum_{r=0}^{n}N_{n-r}(t)\,N_r(t)-(N+kR+R)\,N_k(t)\right\}
\end{aligned}
$$

$$(k=1,2,\ldots)\,.$$

Itt $N_k(t)$ jelenti a t időpontban jelenlevő k difunkciós-egységet tartalmazó molekulák számát, N az összes difunkciós-, $2R$ az összes monofunkciós-egységek számát, α pedig a reakció sebességére jellemző állandó. N és R az időben változatlanok maradnak. A [1] dolgozat tartalmazza az (1) egyenletrendszer megoldását az $R=N$ és $N_1(0)=R$, $N_k(0)=0$, $k>1$ feltételek mellett. Jelen dolgozatban az (1) egyenletrendszer általános megoldásával foglalkozunk.

1. §. Az (1) differenciálegyenletrendszer megoldása

Vezessük be az $N_k(t)$ mennyiségek $g(u,t)$ generátorfüggvényét:

$$(2)\qquad g(u,t)=\sum_{k=0}^{\infty}u^kN_k(t)\,.$$

Ha (1) mindkét oldalát megszorozzuk u^k-val és összegezünk k-ra vonatkozólag, akkor a következő parciális differenciálegyenletre jutunk:

$$(3)\qquad \frac{\partial g(u,t)}{\partial t}=\frac{\alpha}{R}\left\{\frac{u\,g^2(u,t)-R^2}{u-1}-(N+R)\,g(u,t)-uR\,\frac{\partial g(u,t)}{\partial u}\right\}.$$

Egyszerűsítés végett bevezetjük a $v=e^{-\alpha t}$ transzformációt és a

$$h=h(u,v)=\frac{1}{R}\,g\left(u,\frac{1}{\alpha}\log\frac{1}{v}\right)$$

függvényt. (3) alapján h-ra a következő egyenletet kapjuk:

(4) $$u\frac{\partial h}{\partial u} - v\frac{\partial h}{\partial v} = \frac{1-uh^2}{1-u} - \frac{N+R}{R}h\,.$$

A továbbiakban először a (4) kvázilineáris differenciálegyenletet oldjuk meg. Bevezetjük az $(N+R)/R = l+1$ jelölést. Ez azért célszerű, mert ha a $t=0$ időpontban csupa $M_2D_{l'}$-típusú molekulák vannak, akkor $N = l'R$, és így $l = l'$. Ebben az esetben tehát l szemléletes jelentéssel rendelkezik.

A (4) egyenlet alapján a karakterisztikákra a következő egyenleteket kapjuk:

(5) $$\frac{du}{u} = -\frac{dv}{v} = \frac{dh}{\dfrac{1-uh^2}{1-u} - (l+1)h}\,,$$

ebből:

(6) $$\frac{dh}{du} = \frac{1}{u}\,\frac{1-uh^2}{1-u} - \frac{l+1}{u}h\,,$$

(7) $$\frac{dv}{du} = -\frac{v}{u}\,.$$

Egy, a RICATTI-féle (6) differenciálegyenletet kielégítő partikuláris megoldást az [1] dolgozatban követett úton itt is találhatunk. Ilyen módon az

$$\frac{1}{l+1-lu}$$

függvényre jutunk, amelyet behelyettesítve a (6) egyenletbe, meggyőződhetünk arról, hogy azt valóban kielégíti. A (6) egyenlet általános megoldása a

(8) $$h = \frac{1}{z} + \frac{1}{l+1-lu}$$

alakba írható, ahol z a következő elsőrendű differenciálegyenlet általános megoldása[1]:

(9) $$z' - \left(\frac{l+1}{u} + \frac{2}{1-u}\,\frac{1}{l+1-lu}\right)z = \frac{1}{1-u}\,.$$

(9)-et megoldva azt kapjuk, hogy

$$z = \frac{c_1u^{l+1}(l+1-lu)^2 - (l+1-lu)u}{(1-u)^2\,l(l+1)}$$

[1] Lásd például: E. KAMKE: *Differentialgleichungen reeller Funktionen.* Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1952. (2. kiadás), 42. oldal.

ahol c_1 állandó. Eszerint a (6) egyenlet általános megoldása:

$$h = \frac{1}{l+1-lu} + \frac{(1-u)^2 l(l+1)}{c_1 u^{l+1}(l+1-lu)^2 - (l+1-lu)u} . \tag{10}$$

A (7) egyenlet megoldása pedig

$$uv = c_2 , \tag{11}$$

ahol c_2 állandó. A (4) egyenlet megoldásai a

$$c_1 = f(c_2) \tag{12}$$

alakba írhatók, ahol f a kezdőfeltételek alapján meghatározandó függvény.

1° A $h(u, 1) \equiv u^l$ kezdőfeltétel esete

Ez a feltétel annyit jelent, hogy $N_l(0) = R$, $N_k(0) = 0$, ha $k \neq l$, másszóval a $t = 0$ időpontban csupa M_2D_l-típusú molekulák vannak.

Ha a (10) és (11) egyenletekben a kezdőfeltételnek megfelelően v helyébe 1-et, h helyébe u^l-et helyettesítünk, és a c_1-re és c_2-re ezáltal nyert kifejezéseket (12)-be beírjuk, akkor az f függvényre a következőket kapjuk:

$$f(u) = \frac{1}{u^{l+1}(l+1-lu)} \left\{ \frac{l(l+1)(1-u)^2}{lu^{l+1} - (l+1)u^l + 1} + u \right\} , \tag{13.a}$$

vagy

$$f(u) = - \frac{u^{l-1} + 2u^{l-2} + \ldots + (l-1)u + l}{u^{l+1}[lu^{l-1} + (l-1)u^{l-2} + \ldots + 2u + 1]} . \tag{13.b}$$

A (13.b) alak a (13.a) kifejezésből $(l+1-lu)$-val való egyszerűsítés útján adódik. $h(u, v)$ kifejezését a (13.b) alak felhasználásával írjuk fel, de megjegyezzük, hogy a (13.a) alak felhasználásával $h(u, v)$-re nyerhető kifejezés a (20) általános megoldásból leolvasható. (10), (11), (12) és (13.a) alapján

$$h(u, v) = \frac{\sum_{i=0}^{l-1} \{l - i + (l+1)iv^l - (i+1)lv^{l+1}\}(uv)^i + l(l+1)v^{2l}u^l}{\sum_{i=1}^{l} \{iv^{l+1} + (l+1)(l-i)v - l(l+1-i)\} v^{i-1}u^i + l(l+1)} . \tag{14}$$

Most megadjuk az $N_k(t)$ függvények kifejezéseit. Ehhez a (14) képlet által adott $h(u, v)$ függvényt kell u szerint sorbafejtenünk. Általában

$$\begin{aligned}
\psi(u) &= \frac{a_0 + a_1u + \ldots + a_lu^l}{b_0 + b_1u + \ldots + b_lu^l} = \\
&= a_0A_0 + (A_0a_1 + A_1a_0)u + (A_0a_2 + A_1a_1 + A_2a_0)u^2 + \ldots \\
&\ldots + (A_0a_l + A_1a_{l-1} + \ldots + A_la_0)u^l + \\
&+ (A_1a_l + A_2a_{l-1} + \ldots + A_{l+1}a_0)u^{l+1} + \\
&+ (A_2a_l + A_3a_{l-1} + \ldots + A_{l+2}a_0)u^{l+2} + \ldots
\end{aligned}$$

ahol

$$A_r = \frac{1}{b_0} \sum_{k_1+2k_2+\ldots+lk_l=r} \frac{(k_1+k_2+\ldots+k_l)!}{k_1!\,k_2!\ldots k_l!} (-1)^{k_1+k_2+\ldots+k_l} \left(\frac{b_1}{b_0}\right)^{k_1} \left(\frac{b_2}{b_0}\right)^{k_2} \ldots \left(\frac{b_l}{b_0}\right)^{k_l}$$

Alkalmazva ezt a $\psi(u) = Rh(u, v) = g(u, v)$ esetre, és figyelembe véve, hogy u^k együtthatója éppen $N_k(v)$, azt kapjuk, hogy

$$\frac{1}{R} N_k(v) = \begin{cases} \sum_{i=0}^{k} a_i A_{k-i}\,, & \text{ha} \quad k \leqq l \\ \sum_{i=0}^{l} a_i A_{k-i}\,, & \text{ha} \quad k > l\,. \end{cases} \tag{15}$$

Itt

$$\begin{cases} a_i = \{l - i + (l+1)\, iv^l - (i+1)\, lv^{l+1}\}\, v^i\,, & i = 0, 1, 2, \ldots, l-1 \\ a_l = l(l+1)\, v^{2l} \end{cases} \tag{16}$$

és

$$\begin{aligned} A_r = \frac{v^r}{l(l+1)} \sum_{k_1+2k_2+\ldots+lk_l=r} \Bigg\{ \left(-\frac{1}{l(l+1)\,v}\right)^{k_1+k_2+\ldots+k_l} \times \\ \times \frac{(k_1+k_2+\ldots+k_l)!}{k_1!\,k_2!\ldots k_l!} \prod_{i=1}^{l} \left(iv^{l+1} + (l+1)(l-i)\,v - l(l+1-i)\right)^{k_i} \Bigg\}\,, \end{aligned} \tag{17}$$

továbbá

$$v = e^{-\alpha t}\,.$$

Abban az esetben, amikor $l = 2$, A_r kifejezése lényegesen egyszerűsödik. Ekkor

$$A_r = \frac{1}{6} \sum_{n=0}^{r} \binom{n}{r-n} \left(-\frac{1}{6}\right)^n (v^3 + 3v - 4)^{2n-r} (2v^4 - 2v)^{r-n}\,. \tag{18}$$

2°. A $h(u, 1) \equiv d_0 + d_1 u + \ldots + d_s u^s$ kezdőfeltétel esete

Ez a feltétel annyit jelent, hogy $N_0(0) = d_0 R$, $N_1(0) = d_1 R, \ldots,$ $N_s(0) = d_s R$, és $N_k(0) = 0$, ha $k > s$, ahol $d_0 + d_1 + \ldots + d_s = 1$, $d_i \geqq 0$ $(i = 0, 1, 2, \ldots, s)$. Ekkor

$$N = (d_1 + 2d_2 + \ldots + sd_s)\, R\,,$$

tehát

$$l = d_1 + 2\, d_2 + \ldots + sd_s\,.$$

Ha a (10) és (11) egyenletekben a kezdőfeltételeknek megfelelően v helyébe 1-et, h helyébe $(d_0 + d_1 u + \ldots + d_s u^s)$-et helyettesítünk, és a c_1-re és c_2-re ezáltal nyert kifejezéseket (12)-be beírjuk, akkor az f függvényre a következő adódik:

$$(19)\qquad f(u) = \frac{1}{u^{l+1}(l+1-lu)}\left\{u + \frac{l(l+1)(1-u)^2}{(l+1-lu)(d_0+d_1u+\ldots+d_su^s)-1}\right\}.$$

Eszerint

$$(20)\qquad h(u,v) = \left\{1 + \frac{l(l+1)(1-u)^2}{u^{l+1}(l+1-lu)f(uv)-u}\right\}\frac{1}{l+1-lu}.$$

A generátorfüggvény komplikált volta miatt a sorfejtést nem végezzük el, de (20) alapján minden konkrét, a gyakorlatban előforduló $N_k(t)$ meghatározható. A gyakorlatban ugyanis csak a $k \leq 12$ esetnek van fontossága.

2. §. Az $N_k(t)$ függvények vizsgálata. Összehasonlítás a kísérleti eredményekkel

Gyakorlati szempontból fontos kérdés, hogy mely $N_k(t)$ függvények rendelkeznek szélsőértékkel, és milyen t értékre veszik fel maximumukat. Az utóbbi kérdésre a válasz konkrét esetekben magasabbfokú egyenletek gyökeinek közelítő meghatározásával megadható.

Az első kérdéssel kapcsolatban megmutatjuk, hogy az

$$N_l(0) = R, \quad N_k(0) = 0, \quad \text{ha} \quad k \neq l$$

kezdőfeltétel esetén az $N_k(t)$ függvényeknek *van* maximumuk, ha $k = 1, 2, \ldots, l-1, l+1, \ldots, 2l$. Állításunkat a következőképpen bizonyítjuk. A (14) képletet deriválva, meggyőződhetünk arról, hogy

$$(21)\qquad \begin{cases} \dfrac{1}{v^l}\left[\dfrac{\partial h(u,v)}{\partial v}\right]_{v=0} = -(l+1)^2\left(\dfrac{1-u}{l+1-lu}\right)^2 = \\ = -1 - u\left(\dfrac{2l}{l+1} - 2\right) - \\ \quad - \displaystyle\sum_{k=2}^{\infty} u^k\left\{(k+1)\left(\frac{l}{l+1}\right)^k - 2k\left(\frac{l}{l+1}\right)^{k-1} + (k-1)\left(\frac{l}{l+1}\right)^{k-2}\right\} \end{cases}$$

$$(22)\qquad \left[\frac{1}{v^l}\frac{\partial h(u,v)}{\partial v}\right]_{v=1} = -1 - u - u^2 - \ldots - u^{l-1} + 2lu^l - u^{l+1} - \ldots - u^{2l}.$$

A (21) és (22) sorok együtthatói éppen az

$$\frac{1}{R}\,\frac{1}{v^l}\,\frac{dN_k(v)}{dv}$$

függvények értékei a $v = 0$, illetve $v = 1$ helyen. A (21) és (22) sorok megfelelő együtthatóit megvizsgálva egyszerűen belátható, hogy

$$\left[\frac{1}{v^l}\frac{dN_k(v)}{dv}\right]_{v=0} > 0\,, \quad \text{ha} \quad k = 1, 2, \ldots, 2l$$

$$\left[\frac{1}{v^l}\frac{dN_k(v)}{dv}\right]_{v=1} < 0\,, \quad \text{ha} \quad k = 1, 2, \ldots, l-1,\ l+1, \ldots, 2l\,.$$

Létezik tehát olyan v' $(0 < v' < 1)$ érték, hogy

$$\left[\frac{1}{v^l}\frac{dN_k(v)}{dv}\right]_{v=v'} = 0\,, \qquad k = 1, 2, \ldots, l-1,\ l+1, \ldots, 2l\,.$$

Innen következik, hogy az $N_k(v)$ függvényeknek a $k = 1, 2, \ldots, l-1, l+1, \ldots, 2l$ esetben szélsőértékük van. Mivel ezek a függvények a $v = 1$ helyen 0, minden más helyen pedig pozitív értéket vesznek fel, továbbá a $(0, 1)$ intervallum belsejében van szélsőértékük, kell, hogy maximumuk is legyen. Ezzel állításunkat igazoltuk.

A kísérleti ellenőrzést TÖRÖK FERENC, az Eötvös Loránd Tudományegyetem Általános és Szervetlen Kémiai Intézetének tanársegédje végezte el. A kiindulási adatok a következők voltak:

$$N_2(0) = 0{,}561 = a\,, \qquad N_4(0) = 0{,}162 = b\,, \qquad \alpha = 0{,}062\,,$$

vagyis a $t = 0$ időpontban csak M_2D_2 és M_2D_4 molekulák vannak. Az ezen esetnek megfelelő képletek a következők:

$$N_0(t) = M\,\frac{1 - e^{-\alpha A t}}{A}\,,$$

$$N_1(t) = \frac{M}{A-1}\left\{\left(1 - \frac{1 - e^{-\alpha A t}}{A}\right)^2 - e^{-\alpha(A+1)t}\right\}\,,$$

$$N_2(t) = \frac{M}{A^3(A-1)}\Big\{(A-1)^4 + (A-1)^2(2A-3)\,e^{-\alpha A t} -$$
$$- (A-1)(A-3)\,e^{-2\alpha A t} + 2A^2(A-1)\,e^{-\alpha(1+A)t} +$$
$$+ 2A^2 e^{-(2A+1)\alpha t} - e^{-3\alpha A t} + C e^{-\alpha(A+2)t}\Big\}\,,$$

ahol $M = a + b$, $A = \dfrac{3a + 5b}{M}$ és

$$C = \Big\{\frac{a}{M}(A-1)^2 A^3 - (A-1)^4 - (A-1)^2(2A-3) +$$
$$+ (A-1)(A-3) - 2A^3 + 1\Big\}\,.$$

$t = 4$ percre a kísérleti adatok a következők :

$$N_0(4) = 0{,}12$$
$$N_1(4) = 0{,}10$$
$$N_2(4) = 0{,}25 \ .$$

A számított adatok :

$$N_0(4) = 0{,}12$$
$$N_1(4) = 0{,}12$$
$$N_2(4) = 0{,}24 \ .$$

További kísérletek folyamatban vannak. Ezek eredményeit Lengyel B. és Török F. a Magyar Kémikusok Lapjában fogják közölni.

(Beérkezett : 1956. VII. 31.)

IRODALOM

[1] Prékopa A. – Török F. : „Lineáris metilszilikon-olajok átrendeződésének matematikai tárgyalása, I." *A Magyar Tudományos Akadémia Matematikai Kutató Intézetének Közleményei* **1** (1956) 67–81.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕГРУППИРОВКИ ЛИНЕЙНЫХ МЕТИЛСИЛИКОНОВЫХ МАСЕЛ, II.

А. PRÉKOPA и P. RÉVÉSZ

Резюме

В работе [1] решается система дифференциальных уравнений (1) при начальных условиях $R = N$, $N_1(0) = N$, $N_k(0) = 0$ в случае $k > 1$. В настоящей работе мы занимаемся нахождением общего решения системы уравнений (1). Для этого вводится производящая функция (2) и ее преобразованная функция

$$h(u, v) = \frac{1}{R}\, g\left(u, \frac{1}{\alpha} \log \frac{1}{v}\right),$$

где $2R$ означает число монофункционных единиц. Из (1) следует, что для $h(u, v)$ выполняется уравнение (4). В случае начального условия $h(u, 1) = u^l$ (т. е. когда $N_l(0) = R$, $N_k(0) = 0$ при $k \neq l$) решение дается формулой (14). Разлагая функцию $h(u, v)$ в ряд Тейлора, для $N_k(t)$ получаются формулы (15), (16) и (17). Если $l = 2$, (17) принимает более простую форму (18). В случае начального условия $h(u, 1) = d_0 + d_1 u + \ldots + d_s u^s$ (т. е. когда $N_0(0) = R_1$, $N_1(0) = d_1 R, \ldots, N_s(0) = d_s R$) для $h(u, v)$ получается формула (20), фигурирующая там функция $f(u)$ дается формулой (19). Так функция $N_k(t)$ может быть вычислена в каждом практически важном случае.

В § 2. доказывается, что функции $N_k(t)$ $(k = 1, 2, \ldots, l-1, l+1, \ldots, 2l)$ принимают свое наибольше значение в некоторой точке t_k $(0 < t_k < \infty)$, если $N_l(0) = R$, $N_k(0) = 0$, если $k \neq l$.

MATEMATICAL TREATMENT OF THE REARRANGEMENT OF LINEAR METHYLSILICONE OILS, II.

A. PRÉKOPA and P. RÉVÉSZ

Summary

In [1] the system of differential equations (1) is derived and solved under the conditions $R = N$, $N_1(0) = N$, $N_k(0) = 0$, if $k > 1$. In the present paper the general solution of (1) is considered. The generating function (2) and its transformed

$$h(u, v) = \frac{1}{R}\, g\left(u, \frac{1}{\alpha} \log \frac{1}{v}\right)$$

where $2R$ is the number of monofunctional-units are introduced. It follows from (1) that $h(u, v)$ satisfies the equation (4). For the initial condition $h(u, 1) \equiv u^l$ (i. e. $N_l(0) = R$, $N_k(0) = 0$ if $k \neq l$) the solution is given by (14). With the Taylor-expansion of $h(u, v)$ for the function $N_k(t)$ we obtain formulae (15), (16), (17). If $l = 2$, then (17) reduces to (18). For the initial condition $h(u, 1) = d_0 + d_1 u + \ldots + d_s u^s$ (i. e. $N_0(0) = d_0 R$, $N_1(0) = d_1 R, \ldots, N_s(0) = d_s R$) we obtain as solution formula (20), where $f(u)$ is given by (19). Hence the functions $N_k(t)$ can be obtained for any practically interesting case. In §. 2 it is proved that if $N_l(0) = R$, $N_k(0) = 0$, if $k \neq l$, then the functions $N_k(t)$ ($k = 1, 2, \ldots, l-1, l+1, \ldots, 2l$) have maxima at $t = t_k$ where $0 < t_k < \infty$.