УДК 517.9

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В МОДЕЛИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

© 2013 Н.М. Фирстова[1]

Статья посвящена исследованию модели электрохимического реактора методами теории сингулярных возмущений и численными методами. Изучено поведение решений системы в зависимости от значений параметров, рассмотрена возможность бифуркации Андронова-Хопфа и явления "уточного взрыва".

Ключевые слова: сингулярно возмущенная система, релаксационные колебания, бифуркация Андронова-Хопфа, фазовый портрет, траектории-утки.

1. Постановка задачи

Реакция Копера-Слуитера (КС реакция) — это реакция, отвечающая кинетической схеме (используем символы, введенные авторами [1]). Модель учитывает вещество, обозначаемое X, которое диффундирует к электроду, где оно последовательно адсорбирует и электрохимически окисляется (все процессы протекают с конечными скоростями):

$$X_{bulk} \xrightarrow{D/\delta} X_{sur} \underset{k_d}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} X_{ads} \xrightarrow{k_e} P + ne^-,$$

где D — коэффициент диффузии X, δ — толщина диффузного слоя Нернста, k_a, k_e, k_d — константы скорости адсорбции, десорбции и переноса электрона соответственно. Предполагается, что продукт окисления P не адсорбируется и не покидает окрестность реакционной поверхности.

Математическая модель электрохимического реактора в безразмерном виде представляет собой сингулярно возмущенную систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{du}{dt} = -k_a e^{\gamma\theta/2} u(1-\theta) + k_d e^{-\gamma\theta/2}\theta + 1 - u = f(u,\theta), \tag{1.1}$$

$$\beta\frac{d\theta}{dt} = k_a e^{\gamma\theta/2} u(1-\theta) - k_d e^{-\gamma\theta/2}\theta - k_e e^{\alpha_0 f E}\theta = g(u,\theta). \tag{1.2}$$

Переменная u — это безразмерная концентрация вещества X по поверхности (поверхностная концентрация), β — безразмерная объемная концентрация вещества X. Безразмерная переменная θ отражает количество адсорбированного на поверхности электрода вещества X.

[1]Фирстова Наталья Михайловна (firstova.natalia@yandex.ru), кафедра технической кибернетики Самарского государственного аэрокосмического университета (Национального исследовательского университета), 443001, Российская Федерация, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 151.

Так как параметр β является малым, то система (1.1), (1.2) сингулярно возмущенная. Поставим перед собой задачу исследовать динамику поведения решений в зависимости от значений дополнительных параметров дифференциальной системы. Исследование проведем с помощью методов теории сингулярных возмущений и численными методами.

2. Исследование медленной кривой

Исследование модели электрохимического реактора начнем с анализа медленной кривой сингулярно возмущенной системы (1.1), (1.2). Уравнение медленной кривой системы определяется из условия $g(u,\theta)=0$ и имеет вид

$$u = \frac{(k_d e^{-\gamma\theta/2} + k_e e^{\alpha_0 f E})\theta}{k_a e^{\gamma\theta/2}(1-\theta)}. \tag{2.1}$$

Для исследования устойчивого и неустойчивого участков кривой найдем разделяющие их точки — так называемые точки срыва кривой (2.1).

Координаты точек срыва определяются системой

$$\begin{gathered} g(u,\theta) = 0, \\ \tfrac{\partial g(u,\theta)}{\partial\theta} = 0. \end{gathered} \tag{2.2}$$

В нашем случае она имеет вид

$$\begin{aligned} &k_a e^{\gamma\theta/2} u(1-\theta) - k_d e^{-\gamma\theta/2}\theta - k_e e^{\alpha_0 f E}\theta = 0, \\ &k_a u(1-\theta)\tfrac{\gamma}{2} e^{\gamma\theta/2} - k_a u e^{\gamma\theta/2} - k_d e^{-\gamma\theta/2} + k_d e^{-\gamma\theta/2}\theta\tfrac{\gamma}{2} - k_e e^{\alpha_0 f E} = 0. \end{aligned} \tag{2.3}$$

Система трансцендентная, поэтому значение θ в общем случае найти невозможно, но при конкретных значениях параметров эта система решается численно.

Также определим участки устойчивости медленной кривой. Напомним, участок медленной кривой является устойчивым, если

$$\frac{\partial g(u,\theta)}{\partial\theta} = k_a e^{\gamma\theta/2}(u\gamma/2 - u\gamma\theta/2 - u) + k_d e^{-\gamma\theta/2}(\gamma\theta/2 - 1) < 0,$$

и неустойчивым, если

$$\frac{\partial g(u,\theta)}{\partial\theta} = k_a e^{\gamma\theta/2}(u\gamma/2 - u\gamma\theta/2 - u) + k_d e^{-\gamma\theta/2}(\gamma\theta/2 - 1) > 0.$$

Вид графика медленной кривой изменяется в зависимости от параметра γ. В зависимости от соотношения параметров было получено, что возможны три случая.

В случае когда $\gamma < 4$, точек перегиба нет, производная в любой точке медленной кривой отрицательна, т. е. медленная кривая полностью устойчива. Все траектории системы (1.1), (1.2) притягиваются к медленной кривой со скоростью быстрой переменной и далее следуют вдоль нее со скоростью медленной переменной. Вид медленной кривой представлен на рис. 1.

Случай, когда $\gamma \approx 4$, аналогичен предыдущему, за исключением того, что медленная кривая имеет точку перегиба, которая не влияет на знак производной.

В случае же, когда $\gamma > 4$, медленная кривая принимает S-образную форму и у нее есть две точки срыва. Можно сделать вывод о том, что при $\gamma > 4$ точки срыва делят медленное многообразие на три части, которые являются нулевыми приближениями соответствующих интегральных многообразий: вблизи устойчивой ветви F_1 существует устойчивое медленное интегральное многообразие M_1, вблизи неустойчивой ветви F_2 — неустойчивое медленное интегральное многообразие M_2, и вблизи устойчивой ветви F_3 существует устойчивое медленное интегральное многообразие M_3. Траектории системы (1.1), (1.2), выпущенные из начальной точки, лежащей в области влияния устойчивого участка медленной прямой F_1 или F_3, будут притягиваться к ним со скоростью быстрой переменной порядка $O(\frac{1}{\beta})$ при $\beta \to 0$ и далее следовать вдоль них со скоростью медленной переменной, то есть со скоростью порядка $O(1)$ при $\beta \to 0$. Дойдут ли они до точки срыва и сорвутся ли с медленного интегрального многообразия, будет зависеть от того, какие особые точки имеет система (1.1), (1.2), где они расположены, и являются ли устойчивыми или неустойчивыми.

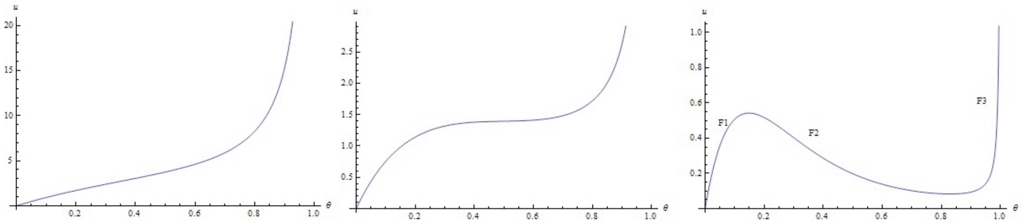

Рис. 1. Графики медленной кривой в зависимости от параметра γ

3. Критические явления в модели

Для качественного исследования поведения системы были исследованы особые точки. Стационарные состояния (θ^*, u^*) найдем из системы уравнений

$$\begin{aligned} g(u,\theta) = 0, \\ f(u,\theta) = 0, \end{aligned} \tag{3.1}$$

которая для системы (1.1), (1.2) имеет вид

$$\begin{aligned} -k_a e^{\gamma\theta/2} u(1-\theta) + k_d e^{-\gamma\theta/2}\theta + 1 - u = 0, \\ k_a e^{\gamma\theta/2} u(1-\theta) - k_d e^{-\gamma\theta/2}\theta - k_e e^{\alpha_o f E}\theta = 0. \end{aligned} \tag{3.2}$$

Стационарное состояние имеет координаты

$$A\Bigg(\theta^*, 1 - k_e e^{\alpha_o f E}\theta^*\Bigg),$$

где θ^* — решение уравнения:

$$k_a e^{\gamma\theta/2}(1 - k_e e^{\alpha_o f E}\theta)(1-\theta) - k_d e^{-\gamma\theta/2}\theta - k_e e^{\alpha_o f E}\theta = 0. \tag{3.3}$$

В зависимости от соотношения параметров меняются положение особой точки на медленной кривой и ее тип. При γ меньше или равной 4 тип особой точки — устойчивый узел. При γ больше 4, тип особой точки — устойчивый фокус. Рассмотрим этот случай более подробно. Фазовый портрет системы изображен на рис. 2. При изменении управляющего параметра k_e точка меняет свое положение, сливается с точкой срыва и становится неустойчивой. В случае когда особая точка находится на неустойчивой части медленной кривой и удалена от точек срыва на значительное расстояние, в системе наблюдаются релаксационные колебания, как показано на рис. 3. Случай, когда особая точка совпадает с точкой срыва, пред-

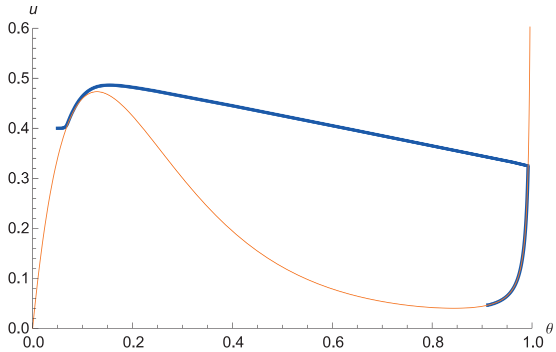

Рис. 2. Фазовый портрет системы. Особая точка — устойчивый фокус

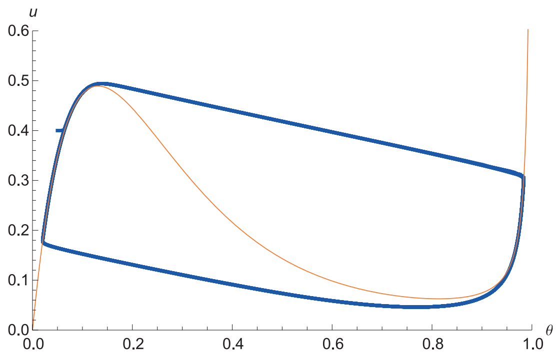

Рис. 3. Фазовый портрет системы. Релаксационный цикл

ставляется наиболее интересным. При незначительных изменениях управляющего параметра особая точка перемещается с устойчивой части медленной кривой на ее неустойчивую часть, оставаясь в малой окрестности точки срыва. Особая точка становится неустойчивым фокусом, и от нее отделяется замкнутая траектория. Такое явление называется бифуркацией Андронова-Хопфа [2]. Сначала эта отделившаяся траектория практически совпадает с теперь уже неустойчивой особой точкой, но по мере того, как мы будем изменять значение управляющего параметра, амплитуда периодического решения (предельного цикла) будет расти (пропорционально квадратному корню от приращения параметра). Этот предельный цикл устойчив, и, значит, другие траектории системы будут стремиться к нему при времени t, стремящемся к бесконечности. Эти траектории имеют устойчиво-неустойчивые участки медленного движения, т. е. они являются локальными траекториями-утками. Сам устойчивый предельный цикл также является траекторией-уткой (цикл-утка). Фазовые портреты системы представлены на рис. 4 и рис. 5.

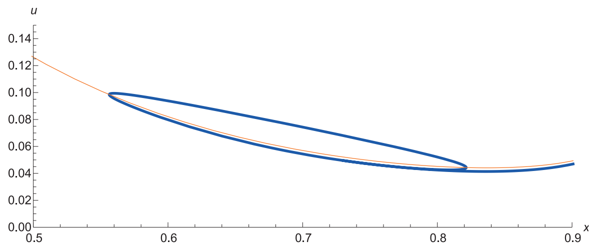

Рис. 4. Фазовый портрет системы. Бифуркация Андронова-Хопфа

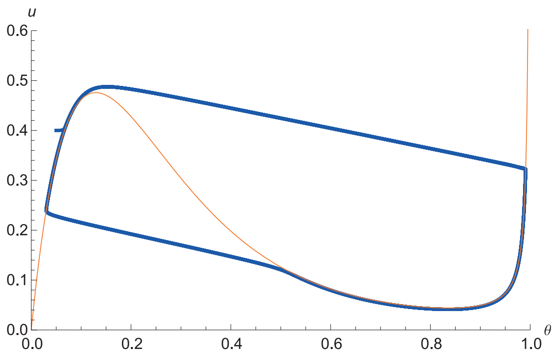

Рис. 5. Фазовый портрет системы. Траектория-утка

В экспериментах при значениях параметра, близких к бифуркационному, возникающее периодическое решение мало отличается от стационарного решения, поскольку его амплитуда мала и может теряться в экспериментальном шуме. Однако при достижении параметром "уточного" значения ситуация резко меняется: незначительное изменение значений параметра приводит к так называемому уточному взрыву, когда амплитуда концентрационных колебаний практически мгновенно принимает достаточно большие значения. Это означает, что именно "уточное" значение параметра может рассматриваться как граница безопасного протекания процесса [3].

Заключение

В настоящей работе исследовалась математическая модель электрохимического реактора. Математическая модель представляет собой сингулярно возмущенную систему обыкновенных дифференциальных уравнений, правые части которых содержат дополнительные параметры. Аппаратом теории сингулярных возмущений и численными методами изучена динамика решений системы в зависимости от значений этих параметров, выделены основные и критический режимы химической реакции. Получены условия, при которых в рассматриваемой системе наблюдается бифуркация Андронова-Хопфа. Показано, что в процессе эволюции предельный цикл становится траекторией-уткой. Установлено, что критический режим в рассматриваемой системе моделируется траекторией-уткой.

Результаты аналитического и численного решения модели хорошо согласуются. Результаты, полученные в работе, имеют практическое значение, так как могут быть использованы для определения динамики процесса в химической системе при заданных начальных условиях. Найденные критические условия позволяют обеспечить безопасность протекания моделируемого процесса.

Литература

[1] Berthier F., Diard J.-P., Nugues S. On the nature of the spontaneous oscillations observed for the Koper-Sluyters electrocatalitic reaction // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1997. Vol. 436. № 1. P. 35–42.

[2] Марсден Дж., Мак-Кракен М. Singular Бифуркация рождения цикла и ее приложения. М.: Мир, 1980. P. 368.

[3] Соболев В.А., Щепакина Е.А. Редукция моделей и критические явления в макрокинетике. М.: Физматлит, 2010. С. 319.

Поступила в редакцию 18/*XI*/2013;
в окончательном варианте — 19/*XII*/2013.

STUDY OF CRITICAL PHENOMENA IN THE MODEL OF ELECTROCHEMICAL REACTOR

 N.M. Firstova[2]

The model of an electrochemical reactor by method of singular perturbations and numerical methods is studied. The behavior of solutions of system depending on values of parameters is studied, possibility of bifurcation of Andronov — Hopf and the phenomenon of "canard explosion" is considered.

Key words: singulary perturbed system, relaxation oscillation, Andronov — Hopf bifurcation, phase portrait, canards curves.

Paper received 18/*XI*/2013.
Paper accepted 19/*XII*/2013.

[2]Firstova Natalia Mikhailovna (`firstova.natalia@yandex.ru`), the Dept. of Technical Cybernetics, Samara State Aerospace University, Samara, 443001, Russian Federation.