

TECHNICAL SCIENCES

FRI-216-1-TS(S)-01

SOFTWARE MODELING OF A CATALYSIS AUTOWAVE PROCESS⁸⁷

Assoc. Prof. Kristina Ilieva-Stoycheva, PhD

Paisii Hilendarski University of Plovdiv,

Lyuben Karavelov Branch Kardzhali,

E-mail: kristina.ilieva@uni-plovdiv.bg

Abstract: Autowave processes /self-oscillations/ are phenomena in the fields of engineering, biology, chemistry, physics, physiology, economics and sociology. The article examines an important class of catalytic reactions - catalysis. A brussellator model is described and the differential equations are presented with program code and numerical examples in the PTC Mathcad programming environment.

Keywords: Oscillating reaction, Catalysis, Brusselator, Modeling, PTC Mathcad.

ВЪВЕДЕНИЕ

Проявите на самоорганизация като автотрептения, стационарни дисипативни структури и вълни се наблюдават в нелинейни открити системи със сложно динамично поведение.

Автотрептенията са присъщи на системи с различно физично съдържание, включително биологични и химични структури. В биологичните системи трептенията са свързани с числеността на популациите от два или повече видове, т.н. „хищник-жертва“. В химичните системи – с изменение на концентрацията на веществата, участващи в реакцията.

Автотрептения или множество осцилиращи състояния на сложни неравновесни системи се описват със система от диференциални уравнения. През 1968 г. Иля Пригожин и неговите сътрудници разработват модел на типови поведения на системи, съвместими с фундаментални закони от химичната и биологичната кинетика. Така описват важен клас от каталитични реакции с автотрептения – катализа. Системата от диференциални уравнения на математическия модел е наречена бруселатор на името на града, в който екипа работи.

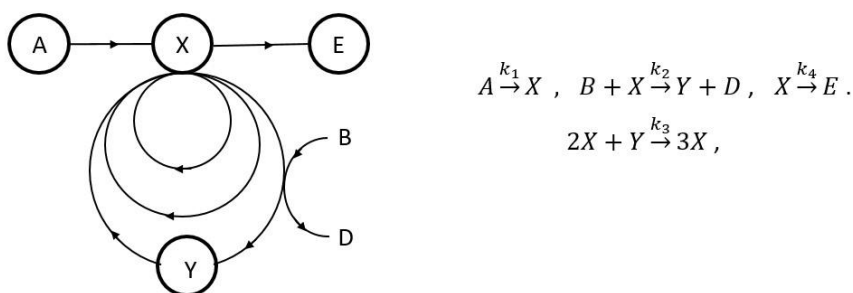
ИЗЛОЖЕНИЕ

Постановка на модела на бруселатор

Явлението катализа е с участие на вещества катализатори, променящи скоростта на химичния процес чрез промяна на активиращата енергия и оставащи непроменени в края на реакцията.

Хипотетичната химична реакция на тримулекулярен модел, протичаща в тънък и дълъг едномерен съд без отчитане на дифузията, е показана на Фиг.1 - от вещество А се образува вещество Х, което се превръща в продукт Е без да реагира с нито един от реагентите и изходните вещества от реакцията. Реагент У, получен от Х, едновременно участва в създаването на Х. Изходните концентрации на А и В са постоянни във времето, както и концентрациите на продуктите D и E (Pomerantsev, Yu., Sviridov V., 2017). Съответните реакции са показани с константите на скоростите за всяка реакция на Фиг.1.

⁸⁷ Докладът е представен на заседание на секция „Технически науки“ на 62-та международна научна конференция „Нови индустрии, дигитална икономика, общество – проекти на бъдещето – VI“, проведена във Филиал – Силистра на Русенски университет „А. Кънчев“, на 27 октомври 2023 с оригинално заглавие на български език: СОФТУЕРНО МОДЕЛИРАНЕ НА КАТАЛИЗЕН АВТОВЪЛНОВ ПРОЦЕС



Фиг. 1. Схема и реакции на катализа.

Стадият с константа k_3 е автокаталитичен.

Кинетиката на системата се определя от промяната на концентрациите на реагентите X и Y. Реакциите се описват с кинетични уравнения като система от две нелинейни диференциални уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{dx(t)}{dt} &= k_1 \cdot A - k_2 \cdot B \cdot X(t) + k_3 \cdot X(t)^2 \cdot Y(t) - k_4 \cdot X(t) \\ &= k_{1ef} - k_{2ef} \cdot X(t) + k_3 \cdot X(t)^2 \cdot Y(t) - k_4 \cdot X(t); \end{aligned} \quad (1)$$

$$\frac{dy(t)}{dt} = k_2 \cdot B \cdot X(t) - k_3 \cdot X(t)^2 \cdot Y(t) = k_{2ef} \cdot X(t) - k_3 \cdot X(t)^2 \cdot Y(t).$$

След замяна на управляващите параметри в (1) с: $\tau = k_4 \cdot t$; $x = \sqrt{k_3/k_4} \cdot X$;

$y = \sqrt{k_3/k_4} \cdot Y$, както и $k_{1ef} = k_1 \cdot A$, $k_{2ef} = k_2 \cdot B$, системата на брьуселатора е във вида:

$$\frac{dx(\tau)}{d\tau} = a - (b + 1) \cdot x(\tau) + x(\tau)^2 \cdot y(\tau); \quad (2)$$

$$\frac{dy(\tau)}{d\tau} = b \cdot x(\tau) - x(\tau)^2 \cdot y(\tau),$$

където:

$$a = \frac{k_{1ef}}{k_4} \sqrt{k_3/k_4}, \quad b = \frac{k_{2ef}}{k_4}.$$

Особеност на брьуселатора е многообразието на състоянията спрямо управляващите параметри a и b и независимост от началните условия.

При непроменящи се концентрации на реагентите X и Y с течение на времето се получава стационарно състояние - $x_0 = a$, $y_0 = \frac{b}{a}$ (Pomerantsev, Yu., Sviridov V., 2017).

В област, близка до стационарното състояние, при $|\xi| \ll a$, $|\eta| \ll b/a$, системата от линейни диференциални уравнения придобива вида:

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{d\tau} &= (b - 1) \cdot \xi + a^2 \cdot \eta; \\ \frac{d\eta}{d\tau} &= -b \cdot \xi - a^2 \cdot \eta, \end{aligned} \quad (3)$$

с частно решение: $\xi, \eta \sim e^{p \cdot \tau}$.

Характеристичният показател p се изразява с квадратното уравнение:

$$p^2 + (a^2 - b + 1).p + a^2 = 0, \quad (4)$$

при дискриминанта:

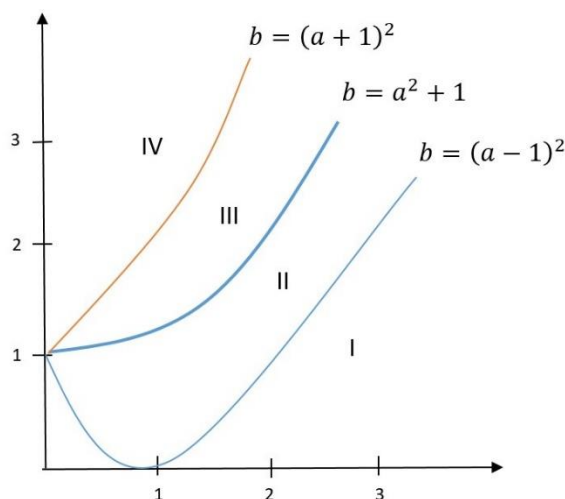
$$D = (a^2 + b + 1)^2 - 4.a^2 = [(a - 1)^2 - b].[(a + 1)^2 - b] \quad (5)$$

и решение

$$p_{1,2} = \frac{b - (a + 1)^2 \pm \sqrt{D}}{2}.$$

Частното решение $\xi, \eta \sim e^{p.t}$ се определя от знака на $b - (a + 1)^2$ и знака на D .

Кривите $b = (a + 1)^2, b = (a - 1)^2, b = a^2 + 1$ разделят на четири подобласти цялата област от стойности на параметрите a и b (Фиг. 2).



Фиг. 2. Диаграма на състоянията на бруселатор.

Подобласт I ($D > 0, p_{1,2} < 0$) е със стационарно устойчиво състояние без трептения. Дискриминантата е положителна, характеристичните показатели са реални и отрицателни. Частното решение описва системата с бързо монотонно приближаване към стационарното ѝ състояние чрез атрактор от типа устойчив възел.

Подобласт II ($D < 0, Re p < 0$) е със затихващи трептения около стационарното състояние. Дискриминантата е отрицателна. Единият характеристичен показател е имагинерен и описва трептене със собствена честота. Другият характеристичен показател е отрицателен и трептенията бързо затихват с течение на времето. Стационарното състояние е устойчиво с атрактор от типа устойчив фокус.

Подобласт III ($D < 0, Re p > 0$) е със самовъзбудими трептения. Дискриминантата е отрицателна. Единият характеристичен показател е имагинерен и описва трептенията на концентрациите на реагентите X и Y . Другият характеристичен показател е положителен и амплитудата на трептенията нараства с течение на времето. Системата е с атрактор от типа устойчив пределен цикъл.

Подобласт IV ($D > 0, p_{1,2} > 0$) е със стационарно неустойчиво състояние без трептения. Дискриминантата е положителна, характеристичните показатели са реални и положителни, което съответства на силно неустойчиво състояние с неустойчив възел.

Системата няма определен цикъл и във времето се прехвърля на границата на достъпното ѝ фазово пространство.

Моделиране на брюселатор в програмна среда

Математическият модел на брюселатор по диференциалните уравнения (2) е реализиран в програмна среда на PTC Mathcad с използване на вградената функция *rkadapt*.

Синтаксисът на *Rkadapt* е начални условия y , период на пресмятане $0, t_{max}$, брой точки, в които се търси решение N , зададена функция D . За пресмятането ѝ се прилага методът на Рунге-Кута от четвърти ред с адаптивна стъпка.

Диференциалните уравнения на модела са приведени по изискване на програмата във функция $D(t, y)$ с полагане на $x(\tau)$ и $y(\tau)$ от (2) съответно на y_0 и y_1 .

Резултатите от решенията на диференциалните уравнения за N на брой точки са формирани в матрица s .

Кодът на програмата и осцилациите са показани съответно на Фиг.3 и Фиг.4.

$$\begin{aligned}
 a &:= 1 & b &:= 3 & t_{max} &:= 50 & N &:= 5000 & y &:= \begin{pmatrix} 2 \\ 1.4 \end{pmatrix} \\
 D(t, y) &:= \begin{bmatrix} a - (b + 1) \cdot y_0 + (y_0)^2 \cdot y_1 \\ b \cdot y_0 - (y_0)^2 \cdot y_1 \end{bmatrix} \\
 s &:= \text{Rkadapt}(y, 0, t_{max}, N, D) \\
 \tau &:= s^{(0)} & X &:= s^{(1)} & Y &:= s^{(2)}
 \end{aligned}$$

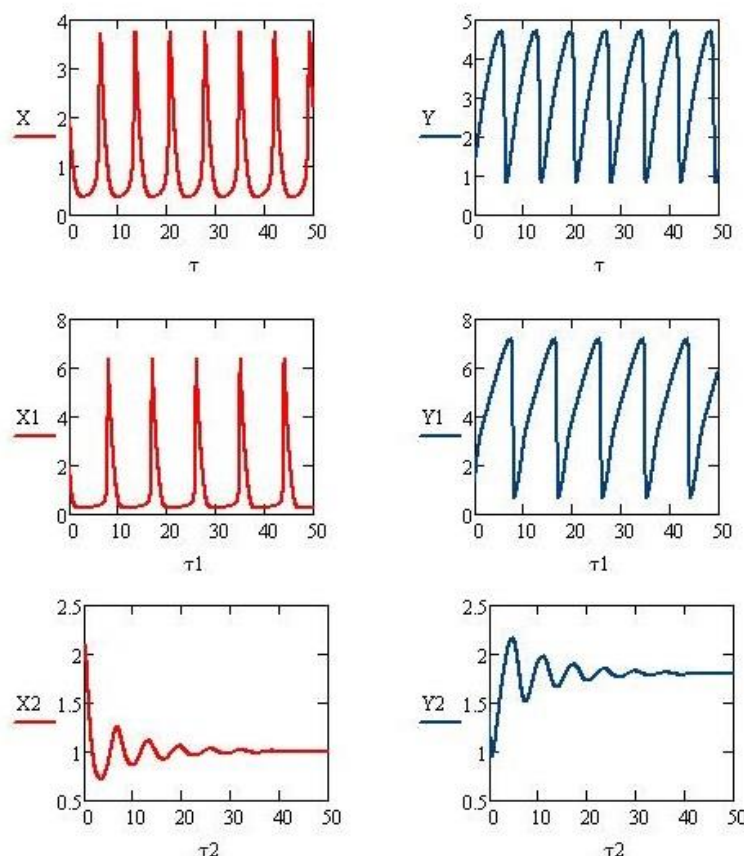
	0	1	2
$s =$	0	2	1.4
1	0.01	1.986	1.404
2	0.02	1.972	1.408
3	0.03	1.958	...

Фиг. 3. Код на математическия модел на брюселатор в програмна среда на PTC Mathcad за параметри $a = 1, b = 3$.

Качествената промяна в системата произтича в характерни точки на - устойчив възел при $b < (a - 1)^2$; устойчив фокус при $b < a^2 + 1$; център при $b = a^2 + 1$; неустойчив фокус при $b > a^2 + 1$; неустойчив възел при $b > (a + 1)^2$.

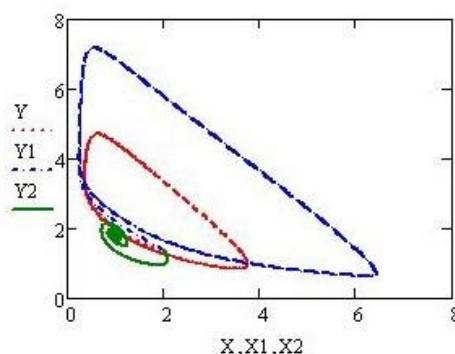
Неустойчивият фокус на системата е с проява на определен цикъл. Границата на областта на устойчивост $b = a^2 + 1$ съответства на бифуркацията на Андронов-Хопф, при която устойчивото стационарно състояние от типа фокус губи устойчивост, а около него се поражда устойчив определен цикъл.

Независимо от началните условия на системата, движението на всяка точка по фазова плоскост е по една и съща затворена фазова траектория и след време се установяват асимптотни устойчиви концентрационни трептения с еднаква амплитуда и честота. Системата на брюселатора е с атрактор, привличащ всички фазови траектории на точките.



Фиг. 4. Осцилации на основните химични компоненти на реакцията на бруселатор с числените решения в програмна среда на PTC Mathcad за параметри $a = 1, b = 3$ $[X, Y]$; $a = 1, b = 4$ $[X1, Y1]$; $a = 1, b = 1,8$ $[X2, Y2]$.

Фазопараметрични диаграми /фазови портрети/ на бруселатора от числените решения, са показани на Фиг.5.



Фиг. 5. Фазови портрети по оси X, Y ; Z, Y ; Z, X от числените решения в програмна среда на PTC Mathcad за параметри $a = 1, b = 3$ $[X, Y]$; $a = 1, b = 4$ $[X1, Y1]$; $a = 1, b = 1,8$ $[X2, Y2]$.

Фазовите портрети на системата показват, че при периодични процеси на трептене съответства устойчив пределен цикъл, а при затихващи процеси – устойчив фокус. Неустойчивият фокус е условие за самовъзбуждане на автотрептения. Качествената промяна във фазовия портрет се установява от точката на бифуркация.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химичните осцилации на брьоселатор са пример от неравновесната химична динамика.

Математическият модел на брьоселатор, реализиран в програмна среда на PTC Mathcad, осъществява числено симулиране, визуализация на решенията с промяна на системата при задаване на различни параметри.

Чрез математическото програмиране в програмна среда на автотрептене при катализа се реализира интерактивно представяне на сложната динамична система и възможност за цялостен анализ.

REFERENCES

Guel, D., Guel, O., (1983), Oscillations in chemical reactions, Springer Verlag Berlin Hidelberg.

Kaganov, V., (2008), Oscillations and waves in nature and technology. Computerized Course: Textbook for Universities, Moscow Goriachaia linia – Telekom press.

Korobov, V., Ochkov, V., (2011), Chemical Kinetics with Mathcad and Maple, Springer-Wien NewYork.

Pomerantsev, Yu., Sviridov V., (2017), Introduction to Synergetics, Voronzh, Voronezh State Pedagogical University.

Riznichenko, G., (2010), Lectures on Mathematical Models in Biology, Moscow-Izhevsk: Institute for Computer Research.

Solodov, A., Ochkov, V., (2005), Differential Models. An introduction with Mathcad, Springer- Berlin Hidelberg.