

Министерство высшего и среднего специального образования
РСФСР

Ордена Трудового Красного Знамени
Научно-исследовательский радиофизический институт (НИРФИ)

Препринт № 91.

**АНАЛИЗ УРАВНЕНИЙ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОЙ
ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ**

В.Г. Яхно

Горький - 1976 г.

§ 1. Введение.

В настоящее время известен класс одновитных химических реакций, в ходе которых наблюдаются автоколебания и разнообразные волновые процессы [1, 2]. Интерес к таким реакциям вызван тем обстоятельством, что с одной стороны с таких реакций химические колебания сравнительно легко наблюдаемы, а с другой стороны колебательные процессы в реальных биологических объектах, по-видимому, во многом аналогичны этим "модельным" реакциям.

Теоретическое изучение волновых процессов в колебательных реакциях сталкивается с трудностями двоякого рода. Во-первых, пока еще нет окончательно обоснованной модели для сосредоточенной реакции, во-вторых, математические трудности связанные с решением систем нелинейных уравнений в частных производных часто оказываются непреодолимыми. Тем не менее провести, насколько это возможно, подробный анализ существующей сейчас модели представляется, по-мнению автора, весьма полезным. Это позволит лучше понять те процессы, которые описываются с помощью этой модели и выявить процессы, которые в рамках данной модели не объясняются.

Целью данной работы является расчет некоторых характеристик волновых процессов в распределенной модели автоколебательной химической реакции. В качестве модели здесь взята феноменологическая математическая модель, построенная для реакции окисления

броммалоновой кислоты броматом, катализируемой ионами церия [1, 2]. Построение этой модели проводилось на основе сравнения экспериментальных данных только о длительности импульса, периода и области существования автоколебаний с соответствующими значениями, вычисленными из модели. Расчет и сопоставление процессов, связанных с распространением концентрационных волн в таких реакциях пока никем не проводился. Здесь такие расчеты удастся сделать с помощью приближенного метода [3, 4]. При этом получена аналитическая зависимость скорости волны от концентрации исходных веществ, а также определены значения концентраций, при которых возможно распространение волн. Сразу же отметим трудности при сопоставлении расчетов с экспериментальными данными. Дело в том, что рассмотренная модель построена для реакции с церием, а пространственные эффекты наблюдались, преимущественно, в реакциях с ферроином. И хотя сейчас получено хорошее качественное соответствие между теоретическими выводами и экспериментальными фактами, однако полезнее такое сопоставление воспринимать в качестве программы при постановке более целенаправленных, проверочных экспериментов.

§ 2. Математическая модель

Систему уравнений, описывающую кинетику химической реакции, в которой учтена диффузия автокатализатора, запишем в следующем виде [1, 2]

$$\delta \frac{\partial u}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} + f(u, V) \quad \frac{\partial V}{\partial \tau} = \varphi(u, V) \quad (1)$$

$$f(u, V) = u \{ \rho - V(1 + s + (u - \alpha)^2) \} + \varepsilon \quad (2)$$

$$\varphi(u, V) = u(1 - V) - \delta V,$$

где параметры $\varepsilon \ll 1$, α , δ , ρ , s представляют собой некоторые функции от концентраций исходных веществ A [моль/л] — окислителя (в работе [1] — $A = [NaV_2O_3]$), B [моль/л] — восстановителя ($B = [BMK]$) и C [моль/л] — катализатора ($C = [Ce]$); безразмерные переменные V и u характеризуют соответственно концентрацию ионов Ce^{4+} и концентрация автокатализатора; $\tau = A \cdot t$ [моль/л · сек]; $\eta = X \sqrt{\frac{A}{D \cdot \varepsilon}}$ [моль^{1/2}/л^{1/2} · сек^{1/2}].

Отметим, что в широкой области параметров система (1) обладает сильными релаксационными свойствами. Поэтому с помощью приближенного метода удастся получить основные характеристики системы в виде аналитических формул.

§ 3. Области существования автоколебаний и пространства концентрационных волн.

Рассмотрим возможные режимы в системе в зависимости от вида нелинейных функций $f(u, V)$ и $\varphi(u, V)$. Место пересечения кривых $f(u_p, V_p) = 0$ и $\varphi(u_p, V_p) = 0$ на плоскости (u, V) (см. Рис. 1а) определяет истинное состояние равновесия.

Как отмечалось в [3], поведение системы в основном зависит от положения u_p и V_p на кривой $f(u, V) = 0$. При этом могут существовать три характерных режима: а) автоколебательный режим; б) режим распространения волн; в) режим, когда волны в

системе распространяться не могут. На Рис. 1^а показаны пять характерных положений точки равновесия. В случаях I и V в системе не могут распространяться концентрационные волны. Любое возмущение будет "схлопываться" и исчезать за конечное время. В случаях II и IV начальное возмущение будет распространяться в виде импульсов возбуждения, после чего система придет в состояние равновесия соответственно либо на нижней, либо на верхней ветви характеристики. Случай III соответствует автоколебательному режиму. С помощью приближенного метода нетрудно убедиться, что границы между различными режимами, с точностью до ϵ , определяются следующими формулами:

а) две границы области автоколебаний

$$\gamma = \frac{\alpha(1+\beta-\rho)}{\rho} \quad \text{и} \quad \gamma = \sqrt{\frac{\epsilon}{2}} (1+\beta+\alpha^2-\rho) \sqrt{\frac{(1+\beta+\alpha^2)'}{\alpha \rho^3}} \quad (3)$$

б) две границы области распространения концентрационных волн

$$\gamma = \frac{4}{3} \frac{\alpha}{\rho} (1+\beta + \frac{\alpha^2}{g} - \rho) \quad (4)$$

$$\gamma = \frac{\epsilon \cdot g (1+\beta + \frac{\alpha^2}{g}) (1+\beta + \frac{\alpha^2}{g} - \rho)}{8 \alpha^2 \cdot \rho^2}$$

Области возможных режимов системы (1 + 2) приведены на Рис. 1^б для случая $\rho = 1$, $\beta = \alpha$, $\epsilon = 5 \cdot 10^{-3}$. Следует отметить, что формулы (3) и (4), в случае $\rho = 1$, $\beta = \alpha$ справедливы лишь при условии

$$\gamma \approx \frac{\alpha^4}{4\epsilon(1+\alpha)^2} \quad \text{и} \quad \alpha^4 \approx 4\epsilon(1+\alpha)^2(1 + \frac{\gamma}{1,5\alpha}). \quad (5)$$

Нарушение этих условий означает отсутствие релаксационности в (1) и, следовательно, расчеты с помощью приближенного метода становятся неверными. Примерная граница применимости расчетов показана волнистой штрихпунктирной линией на Рис. 1. Вероятный вид интересующих нас областей параметров за этой границей показан

штриховой линией. Для сопоставления модельных расчетов и экспериментальных данных необходимо подобрать соответствующие зависимости $\alpha = \alpha(A, B, C)$; $\delta = \delta(A, B, C)$ и $\epsilon = \epsilon(A, B, C)$.

$$\left(\epsilon = 0,005; \quad \alpha = 1,25 \frac{B(A + 0,1)}{A}; \quad \delta = \frac{0,5 B}{A(1+B^2)} \right)$$

то вид областей различных режимов получается такой, как на Рис. 2^а. В частности, граница области автоколебаний достаточно точно совпадает с результатами работы [1] (штрих-пунктир на Рис. 2^а). Кроме того расчет предсказывает область концентраций исходных веществ, где возможно распространение волн. Сопоставление этих результатов с экспериментальными данными позволило бы судить о точности построенной в [2] модели (к сожалению, наблюдение волн в цепевой системе [2] связано с определенными трудностями, поэтому такие измерения пока не приведены). Полученные аналитические формулы позволяют проследить влияние небольших изменений в зависимостях $\alpha = \alpha(A, B)$ и $\delta = \delta(A, B)$ на характер границ различных режимов. Так, например, в модели для цепевой системы незначительные вариации параметров в функциях α и δ дают сильную деформацию областей параметров (см. Рис. 2^б и Рис. 2^в).

§ 4. Зависимость скорости концентрационных волн от параметров системы.

Найдем скорость распространения возмущений в системе (1). Как указывалось в [3], скорость импульса в сильно релаксационной системе определяется скоростью фронта возбуждения, и находится из одного только первого уравнения системы (1) при $V = \text{const}$. Кроме того нелинейная функция $f(u, V)$ записана в виде полинома третьей степени, и, следовательно, зависимость скорости от V может быть записана в аналитическом виде [4]

$$u(V) = \sqrt{\frac{V}{2}} \left(3\sqrt{\frac{f}{V} - (1+S)} - \alpha \right). \quad (6)$$

Из этой формулы следует, что та или иной важный параметр для распределенной системы как $V_{кр}$, определяющий место остановки концентрационных волн, находится из следующего выражения $V_{кр} = \rho / (1 + \beta + \alpha^2/g)$. Зависимость скорости волны $a = a(V)$ от величины медленной переменной показана на Рис. 3 для случая $\alpha = 1$. Характерные зависимости скорости волны в цериновой системе от концентраций веществ А и В приведены на Рис. 4 в случае, когда значение V в волне возбуждения близко к $V_{max} = \rho / (1 + \beta)$ или $V_{min} = \rho / (1 + \beta + \alpha^2)$.

Этот случай реализуется либо при $V_p \approx V_{max}$ или $V_p \approx V_{min}$, либо когда частота возбуждения волн в автоколебательной системе немного превышает частоту собственных автоколебаний. Как уже говорилось, измерение скорости волн от А и В в цериновой системе пока не проводилось. Такие измерения были приведены для системы, где в качестве катализатора использовались комплексные ионы железа [5], но для такой системы не построена даже сосредоточенная модель и функции $\alpha(A, B)$ и $\gamma(A, B)$ не известны. Поэтому точного сравнения провести пока нельзя. Однако характер экспериментальных кривых $a = a|_{B=const}(A)$ и $a = a|_{A=const}(B)$ при соответствующих концентрациях В и А аналогичен графикам на Рис. 4.

§ 5. Связь между некоторыми параметрами импульса и зависимостью $a = a(V)$.

Рассмотрим систему, в которой волны возбуждаются внешним источником с более высокой частотой, чем частота собственных автоколебаний. Покажем, при этом, как меняется форма стационарной волны. Процесс формирования такой стационарной волны происходит аналогично процессу формирования одиночного импульса возбуждения [3]. Скорости фронта и спада каждого импульса определяются значениями медленной переменной, и в стационарной волне эти скорости должны быть равны, то есть $|a(V_1)| = |a(V_2)|$, где V_1 и V_2 — максимальное и минимальное значения медленной переменной (Рис. 5)

в стационарной волне. Определение V_1 по известной величине V_2 или наоборот проводится с помощью зависимости $a = a(V)$. Времена τ_1 и τ_2 (см. рис. 5) определяются из выражений

$$\tau_1 = \frac{1}{\delta} \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\tau_2 = \int_{V_2}^{V_1} dV / [(\alpha + \sqrt{\frac{P}{V} - 1 - s})(1-V) - \delta V] \quad (7)$$

Естественно, что сумма времен τ_1 и τ_2 должна быть равна T - периоду волн, возбужденных в системе. Таким образом, из зависимости $a = a(V)$ и формул (7) находятся зависимости $\tau_1(T)$, $\tau_2(T)$, $a(T)$, которые могут быть изменены в эксперименте. В качестве примера такие зависимости приведены на рис. 5 при $A = 0,1$ и $B = 0,16$ ($\alpha = 1$). На том же рисунке приведено изменение формы стационарной волны в зависимости от периода возбуждения.

Приведенные здесь расчеты позволили получить следующие зависимости для модели автоколебательных химических реакций; а) аналитические формулы для областей существования автоколебаний и распространения волн; б) аналитическую зависимость скорости волны окисления от параметров химической системы. Сопоставление таких зависимостей с экспериментальными данными должно дать более подробную информацию о нелинейных характеристиках (2) для каждой из автоколебательных реакций, описываемых модельными уравнениями (1).

ЛИТЕРАТУРА

1. А.М.Жаботинский. Концентрационные автоколебания, М., "Наука", 1974.
2. А.М.Жаботинский, А.Н.Зайкин, М.Д.Корзухин, Г.П.Крейпер. Кинетика и катализ, т. 12, вып. 3, 584 (1971).
3. Л.А.Островский, В.Г.Яхно. Биофизика, 20, вып. 3, 489, (1976).
4. В.Г.Яхно. Биофизика, 21, вып. 3, 551, (1976).
5. А.Н.Зайкин. Кандидатская диссертация. Пушкино на Оке, 1971.

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

- Рис. 1. а) Фазовые плоскости модели (1) при различных положениях точки равновесия U_p, V_p ;
 б) Области параметров α, δ соответствующие различным режимам в системе при $\epsilon = 0,005$.

Рис. 2. Концентрации веществ А и В, соответствующие автоколебаниям (сложная линия), распространению концентрационных волн (штриховая линия)

$$а) \quad \alpha = 1,25 \frac{\sqrt{B(A+0,1)}}{A} ; \quad \delta = \frac{0,5B}{A(1+B^2)}$$

$$б) \quad \alpha = 1,25 \frac{\sqrt{B(A+0,06)}}{A} ; \quad \delta = \frac{0,5B}{A(1+B^2)}$$

$$в) \quad \alpha = \frac{\sqrt{B(A+0,1)}}{A} ; \quad \delta = \frac{0,7B}{A(1+B^2)}$$

Рис. 3. Скорость фронта возбуждения в зависимости от величины V при $\alpha = 1$.

Рис. 4. Зависимость скорости волны от концентраций А и В в случае

$$\alpha = 1,25 \sqrt{B} \frac{(A+0,1)}{A}$$

а) $V \approx V_{\min}$ б) $V \approx V_{\min}$

Рис. 5. Параметры и форма стационарной волны в зависимости от периода возбуждения.

$$1 - \tau_1 = \tau_1(T) ; \quad 2 - \tau_2 = \tau_2(T) ; \quad 3 - a = a(T)$$

————— — изменение концентрации u
 - - - - - — изменение концентрации V .

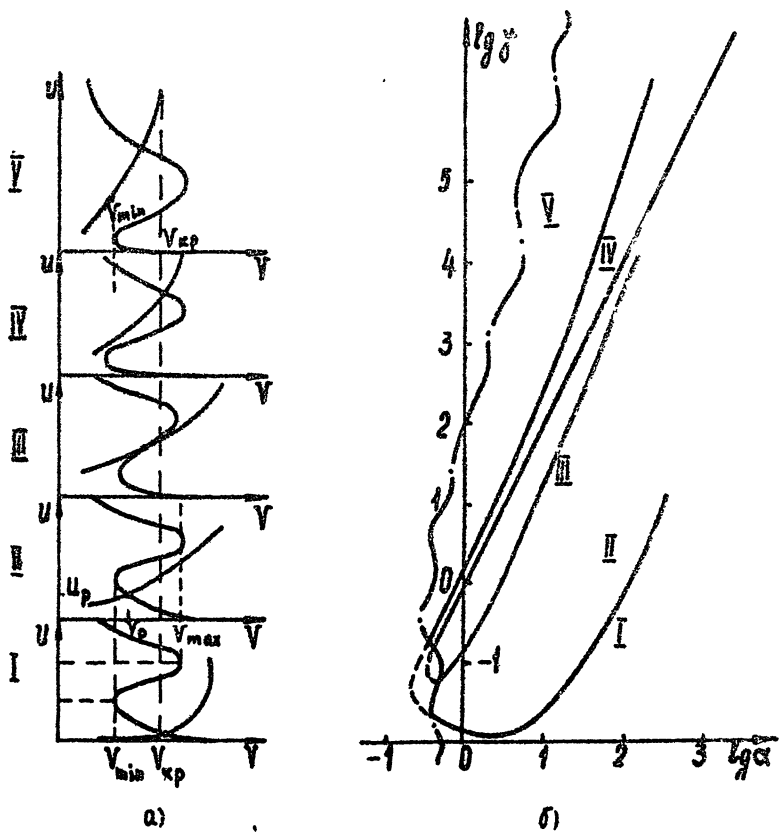


Рис 1

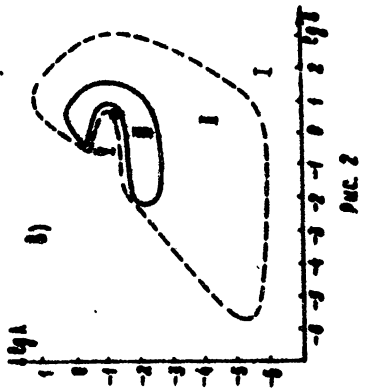
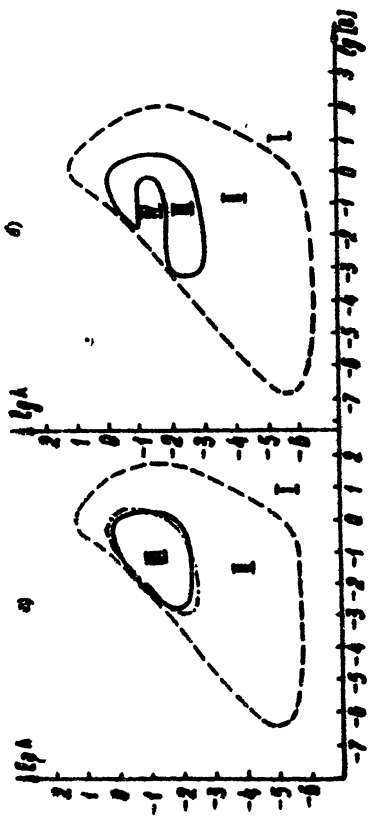


FIG. 2

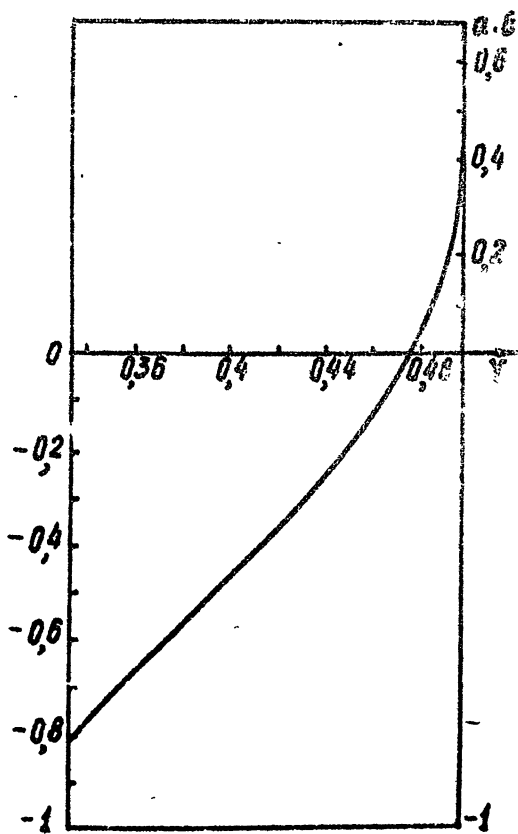


Рис. 3

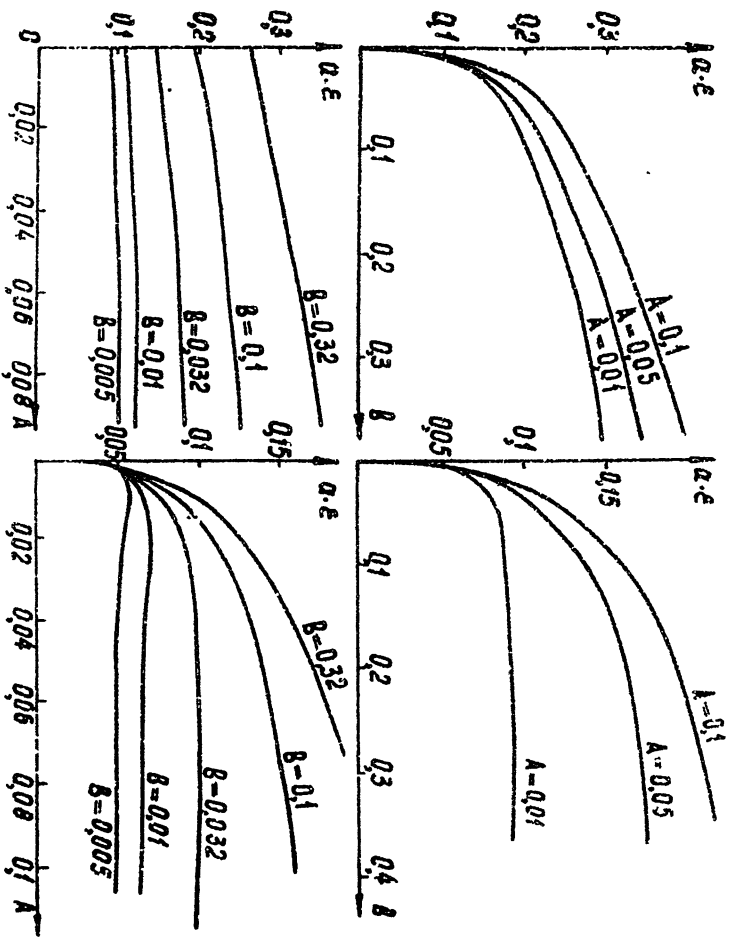


Fig. 7

