

Влияние случайных возмущений на критические явления в динамической модели электрохимической реакции

Н.М. Фирстова¹

¹Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева, Московское шоссе 34А, Самара, Россия, 443086

Аннотация. В статье рассматривается влияние случайных возмущений на критические явления в динамической модели электрохимической реакции. Классические теории предполагают, что решения дифференциальных уравнений покинут любую окрестность устойчивого предельного цикла, если к системе добавится белый шум. Исследовано воздействие внешних возмущений на предельный цикл, в каждой точке которого найдена чувствительность цикла к шуму. Был выполнен анализ индуцированных шумом переходов.

1. Введение

Неустойчивая работа любого промышленного агрегата, как правило, сопровождается какими-то потерями. Неустойчивость режима работы электрохимического реактора приводит в одних случаях к его остановке или сокращению производительности, в других — к браку продукта, в-третьих — к взрыву и т. д. Поэтому выяснение условий устойчивости можно трактовать как составную часть задачи о надежности, работоспособности и даже экономичности технологического процесса.

Целью данной работы является исследование влияния шума в динамической модели электрохимической реакции Купера-Слайтера [1], лежащей в основе работы электрохимических реакторов. Электрохимический реактор предназначен для электрохимического преобразования различных жидкостей, таких, как молоко, растительные и минеральные масла, растворы углеводов, аммиака, спиртов, органических и неорганических удобрений и многих других.

Важным моментом представленной работы является исследование поведения системы под влиянием естественно присутствующих случайных возмущений. В химической системе роль случайных возмущений могут сыграть различные примеси, тепловые колебания и многие другие внешние факторы. Наличие случайных возмущений может принципиально изменять поведение системы.

2. Динамическая модель

В безразмерном виде динамическая модель электрохимической реакции представляет собой систему дифференциальных уравнений:

$$\frac{du}{dt} = -k_a \exp(\gamma\theta/2)u(1 - \theta) + k_d \exp(-\gamma\theta/2)\theta + 1 - u = f(u, \theta), \quad (1)$$

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = k_a \exp(\gamma\theta/2)u(1-\theta) - k_d \exp(-\gamma\theta/2)\theta - k_e \exp(\alpha_0 f E)\theta = g(u, \theta), \quad (2)$$

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

Так как параметр β является малым, то система (1),(2) является сингулярно возмущенной.

В работах [2] – [4] был проведен детальный анализ детерминированной модели с помощью методов теории сингулярных возмущений и численными методами, выделены основные типы режимов системы [5] – [8]. Был выделен новый тип режима протекания реакции, при котором моделирующая траектория содержит участок медленного движения вдоль неустойчивого интегрального многообразия соответствующей дифференциальной системы. Такие траектории сингулярно возмущенных систем называются траекториями-утками. Показано, что данные режимы являются критическими, так как играют роль своеобразного водораздела между двумя основными типами режимов протекания реакции: устойчивым циклом (положение равновесия) и релаксационными колебаниями (предельный цикл) [7, 9, 10].

Поставлен вопрос влияния случайных возмущений на критический режим в исследуемой модели. Так как было показано, что такой режим моделируется траекторией-уткой, то необходимо провести исследования того как форма, размер и возможность ее существования меняются под действием возмущений.

3. Стохастическая модель

Исследуется модель электрохимической реакции типа Купера-Слайтера с учетом случайных возмущений. Предполагается, что в системе присутствует белый шум малой интенсивности. В таком случае модель может быть представлена в виде

$$\frac{du}{dt} = -k_a \exp(\gamma\theta/2)u(1-\theta) + k_d \exp(-\gamma\theta/2)\theta + 1 - u + \epsilon \dot{w}_1, \quad (3)$$

$$\beta \frac{d\theta}{dt} = k_a \exp(\gamma\theta/2)u(1-\theta) - k_d \exp(-\gamma\theta/2)\theta - k_e \exp(\alpha_0 f E)\theta + \epsilon \dot{w}_2, \quad (4)$$

где w_1 и w_2 — скалярные стандартные независимые винеровские процессы, а ϵ — интенсивность случайной помехи.

Для анализа чувствительности к шуму стохастического равновесия динамической системы применяется метод функции стохастической чувствительности, описанный в работе [11]. Полученные результаты говорят о том, что ситуация может стать нестабильной не только из-за в корне неправильных действий, но и из-за небольших изменений определенных параметров. При таких изменениях система может претерпевать переход от небольших колебаний, соответствующих бифуркации Андронова-Хопфа, к критическому режиму, моделируемому траекторией-уткой, что соответствует резким колебаниям в системе и нестабильному протеканию реакции.

4. Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Самарской области в рамках научного проекта No 16-41-630529 р_а и Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках программы повышения конкурентоспособности Самарского университета (2013 – 2020).

5. Литература

- [1] Koper M.T.M., Instabilities and oscillations in simple models of electrocatalytic surface reactions / M.T.M. Koper, J.H. Sluyters // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. — 1994. — Vol. 371(1) — P. 149–159.
- [2] Firstova N.M., Conditions for the critical phenomena in a dynamic model of an electrocatalytic reaction / N.M. Firstova // *Journal of Physics: Conference Series*. — 2017. — Vol. 811. — P. 151–175. DOI: 10.1088/1742-6596/811/1/012002
- [3] Firstova N.M., Modelling of Critical Conditions for an Electrochemical Reactor Model / N.M. Firstova, E.A. Schepakina // *Procedia Engineering*. — 2017. — Vol.201. — P. 495–502.
- [4] Firstova N.M., Study of oscillatory processes in the one model of electrochemical reactor / N.M. Firstova, E.A. Schepakina // *CEUR Workshop Proceedings*. — 2016. — Vol. 1638. — P. 731–741. DOI: 10.18287/1613-0073-2016-1638-731-741.
- [5] Strygin, V.V. Effect of geometric and kinetic parameters and energy dissipation on orientation stability of satellites with double spin / V.V.Strygin, V.A. Sobolev // *Cosmic Research*. — 1976. — Vol. 14(3). — P. 331–335.
- [6] Горелов Г.Н., Сингулярно возмущенные модели горения / Г.Н. Горелов, В.А. Соболев, Е.А. Щепакина. — Самара: СамВен, 1999. — 185 с.
- [7] Щепакина Е.А., Редукция моделей и критические явления в макрокинетике / Е.А. Щепакина, В.А. Соболев — М.: Физматлит, 2010. — 319 с.
- [8] Sazhin, S.S. Order reduction of a non-lipschitzian model of monodisperse spray ignition / S.S. Sazhin, E. Shchepakina, V. Sobolev // *Mathematical and Computer Modelling*. — 2010. — Vol.52.(3-4). — P. 529–537
- [9] Щепакина Е.А., Интегральные поверхности со сменой устойчивости и траектории-утки / Е.А. Щепакина, В.А. Соболев // *Известия РАЕН. Математика. Математическое моделирование. Информатика и управление*. — 1997. — Т. 1, е 3. — С. 151–175.
- [10] Щепакина Е.А., Критические условия самовоспламенения в пористой среде / Е.А. Щепакина // *Химическая физика*. — 2001. — Т. 20, е 7. — С. 3–9.
- [11] Башкирцева И.А. Анализ стохастических аттракторов при бифуркации точка покоя и цикл / И.А. Башкирцева, Т.В. Первалова // *Автоматика и телемеханика*. — 2007. — е 10. — С. 53Ц69.

Effect of random perturbations on critical phenomena in a dynamic model of an electrochemical reaction

N.M. Firstova¹

¹Samara National Research University, Moskovskoye shosse, 34, Samara, Russia, 443086

Abstract. The paper deals with the effect of random perturbations on critical phenomena in a dynamic model of an electrochemical reaction. Classical theories predict that solutions of differential equations will leave any neighbourhood of a stable limit cycle if white noise is added to the system. The effect of external disturbances on the limit cycle is investigated, the sensitivity of the cycle to noise found. An analysis of the noise-induced transitions is performed.

Keywords: singular perturbations, invariant manifold, critical phenomena, canard, random perturbation.