

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТАЦИОНАРНОГО СОСТОЯНИЯ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ РЕЖИМОВ ОРЕГОНАТОРА

© 2018 Л.А. Прокудина, С.У. Турлакова

Южно-Уральский государственный университет

(454080 Челябинск, пр. им. В.И. Ленина, д. 76)

E-mail: [prokudinala@susu.ru](mailto:prokudinala@susu.ru), [turlakovasusu@susu.ru](mailto:turlakovasusu@susu.ru)

Поступила в редакцию: 18.07.2017

Колебательные системы широко распространены в различных областях научных исследований (химические, биологические, экологические осцилляторы). Представлена пятистадийная модель Филда—Нойеса—Кёрса реакции Белоусова—Жаботинского и соответствующая ей математическая модель орегонатора. Выведена система уравнений для стационарных состояний орегонатора. Стационарные состояния орегонатора рассчитываются в зависимости от скоростей прямых реакций для различных значений стехиометрического коэффициента. Моделирование однородного стационарного состояния системы проведено по экспериментальным данным авторов модели. Вычислительные эксперименты показали, что стехиометрический коэффициент является бифуркационным параметром системы, каждому его значению соответствует единственное положительное стационарное решение. Полученные результаты соответствуют физическому смыслу модели. На основе системы обыкновенных дифференциальных уравнений, описывающих кинетику химически активной системы, выполнено моделирование колебательных режимов для различных значений стехиометрического коэффициента. Определено время выхода системы в колебательный режим. Время выхода в колебательный режим зависит от величины стехиометрического коэффициента, с ростом которого отмечается его сокращение. Амплитуды колебаний согласуются с экспериментальными данными авторов модели. Исследована неустойчивость стационарного состояния орегонатора к возмущениям. Представлены графические зависимости возмущения концентрации компонентов системы орегонатора во времени.

*Ключевые слова:* реакция Белоусова—Жаботинского, орегонатор, стационарное состояние, колебательные режимы.

### ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Прокудина Л.А., Турлакова С.У. Математическое моделирование стационарного состояния и колебательных режимов орегонатора // Вестник ЮУрГУ. Серия: Вычислительная математика и информатика. 2018. Т. 7, № 1. С. 5–15. DOI: 10.14529/cmse180101.

### Введение

Исследование химически активных систем имеет большое научное и практическое значение. Математические модели этих систем используются при изучении явлений и эффектов в химических, биохимических, экологических системах и инженерных приложениях [1, 2, 5–8, 14].

Математическое моделирование концентрационных колебаний систем началось с работ Лотка [12, 13], Вольтерра [3]. Особую популярность приобрела модель, известная в экологии под названием «хищник-жертва». Наиболее удобной для экспериментальных исследований оказалась реакция Белоусова—Жаботинского [6]. Реакция состоит в окислении легкобромлируемого органического вещества бромат-ионом в кислой среде в присутствии катализатора — иона металла. Реакция обычно проводится в серной кислоте. Варианты реакции Белоусова—Жаботинского достаточно разнообразны, используются раз-

личные катализаторы — ионы металла, органические восстановители (лимонная, малоновая, броммалоновая, яблочная кислота). Одной из общепринятых моделей химически реагирующих систем является модель Филда—Нойеса—Кёроса [9, 10] (механизм ФКН) реакции Белоусова—Жаботинского [4], известная как орегонатор. Колебательные режимы химически активных систем имеют большое практическое значение, поскольку возникают колебания во время работы химических реакторов [2]. В [2] было отмечено, что флуктуации в системе оказывают вредное воздействие, что снижает качество продукта и при больших амплитудах приводит к авариям. С другой стороны, колебательные режимы могут оказаться полезными в химических технологиях [4].

Жаботинский и др. проводили процесс окисления  $\text{Ce(III)}$  броматом в проточном реакторе, три питающих потока которого содержали соответственно  $\text{Ce(III)}$ ,  $\text{BrO}_3^-$  и  $\text{Br}^-$ . Не присутствовало никаких органических соединений. Обратная связь была осуществлена такой организацией системы, при которой входной поток  $\text{Br}^-$  был пропорционален текущей концентрации  $\text{Ce(IV)}$ . Система восстанавливалась протоком, т.е.  $\text{Ce(IV)}$  и  $\text{Br}^-$  вымывались в то время, как  $\text{Ce(III)}$  восполнялся. Результаты эксперимента в проточном реакторе сравнивались с результатами классической реакции Белоусова—Жаботинского, протекающей одновременно в закрытом реакторе. Скорости подачи, использовавшиеся в проточном эксперименте, были подобраны так, чтобы они соответствовали скоростям исчезновения  $\text{Ce(IV)}$  и производства  $\text{Br}^-$  в закрытом реакторе продолжения простейшей версии механизма ФКН. В проточном реакторе были получены колебания, качественно сходные с колебаниями в закрытом реакторе. Однако, количественное соответствие не было хорошим, что, очевидно, обусловлено плохим знанием величин констант скорости в механизме ФКН.

Целью работы является изучение влияния стехиометрического коэффициента на стационарное состояние и колебательные режимы орегонатора. Для достижения этой цели решены следующие задачи:

- разработан алгоритм расчета стационарных состояний орегонатора для различных значений стехиометрического коэффициента;
- определен диапазон значений стехиометрического коэффициента, для которого существуют имеющие физический смысл стационарные состояния орегонатора;
- по результатам экспериментальных данных авторов модели [9, 10] рассчитаны колебательные режимы и время выхода исследуемой системы на колебательный режим;
- исследовано развитие возмущений в орегонаторе для найденного диапазона стехиометрического коэффициента.

Статья организована следующим образом. В разделе 1 представлена математическая модель орегонатора в соответствии с механизмом Филда—Нойеса—Кёроса [9, 10], а также стационарные состояния для различных значений стехиометрического коэффициента. В разделе 2 для проведенных в пакете MATLAB вычислительных экспериментов по существованию колебательных режимов в орегонаторе представлены примеры выявленных колебаний во времени бромистой кислоты, бромида и церия. Осуществлен переход от исходной модели орегонатора к системе дифференциальных уравнений в возмущениях, а также результаты расчетов возмущений для компонентов химически активной системы. В заключении отражены результаты вычислительных экспериментов в зависимости от величины стехиометрического коэффициента.

## 1. Математическая модель орегонатора

В данной работе рассмотрена пятистадийная модель окислительно-восстановительной реакции  $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$  в присутствии иона  $\text{Br}^{-1}$ ,  $\text{BrO}_3^{-}$  и органических восстановителей [9].

Математическая модель орегонатора, описывающая изменение во времени концентрации промежуточных продуктов  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  имеет вид [9, 10]:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k_1AY - k_2XY + k_3AX - 2k_4X^2, \\ \frac{dY}{dt} &= -k_1AY - k_2XY + fk_5Z, \\ \frac{dZ}{dt} &= k_3AX - k_5Z, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $X$  — бромистая кислота  $\text{HBrO}_2$ ;  $Y$  — ион бромидов  $\text{Br}^{-1}$ ;  $Z$  — церий  $\text{Ce}^{4+}$ ;  $A$  — бромат-ион  $\text{BrO}_3^{-}$ ;  $f$  — стехиометрический коэффициент,  $k_i$  — константы скоростей прямых реакций.

Однородное стационарное состояние системы (1) определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} k_1AY_0 - k_2X_0Y_0 + k_3AX_0 - 2k_4X_0^2 &= 0, \\ -k_1AY_0 - k_2X_0Y_0 + fk_5Z_0 &= 0, \\ k_3AX_0 - k_5Z_0 &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

В данной работе рассчитаны стационарные состояния (2) орегонатора и значения параметров  $k_i$ , зависящие от оценки свободной энергии образования бромистой кислоты  $\text{HBrO}_2$ , по экспериментальным данным авторов модели Эдельсона, Филда и Нойеса [11].

Рассчитаны показатели стационарного состояния системы для диапазона значений стехиометрического коэффициента (см. таблицу). В соответствии с физическим смыслом и результатами экспериментальных данных модели [11] значения переменных  $X_0 > 0$ ,  $Y_0 > 0$ ,  $Z_0 > 0$ .

**Таблица**

Стационарные состояния системы

f	$X_0 \cdot 10^{-8}$	$Y_0 \cdot 10^{-17}$	$Z_0 \cdot 10^{-13}$
0,1500	0,1811	0,0071	0,2282
0,2000	0,1890	0,0099	0,2381
0,2500	0,1969	0,0129	0,2481
0,3000	0,2047	0,0161	0,2580
0,3500	0,2126	0,0195	0,2679
0,4000	0,2205	0,0232	0,2778
0,4500	0,2284	0,0270	0,2878
0,5000	0,2362	0,0310	0,2977

Зависимости стационарных решений системы (2) от значений стехиометрического коэффициента представлены на рис. 1–3. Увеличение значения  $f$  приводит к увеличению значений концентраций веществ. Причем для переменных  $X$  и  $Z$  выражаются линейными зависимостями, а для переменной  $Y$  — нелинейными.

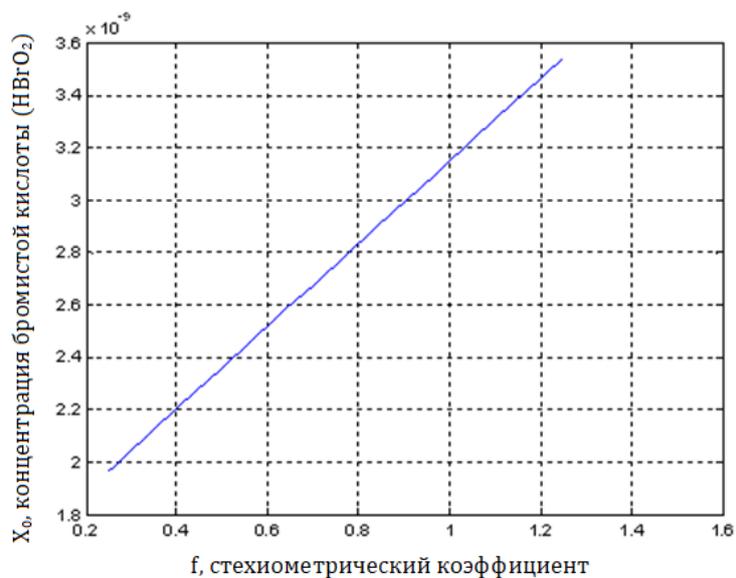


Рис. 1. Зависимость концентрации бромистой кислоты от  $f$

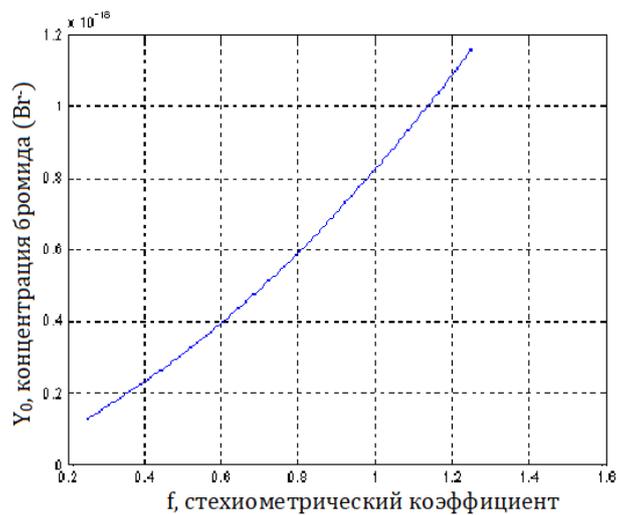


Рис. 2. Зависимость концентрации бромида от  $f$

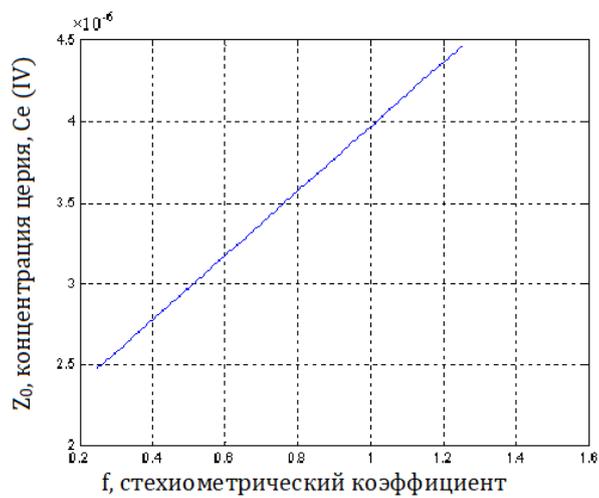


Рис. 3. Зависимость концентрации церия от  $f$

Кривая стационарного состояния орегонатора для исследуемого диапазона стехиометрического коэффициента представлена на рис. 4.

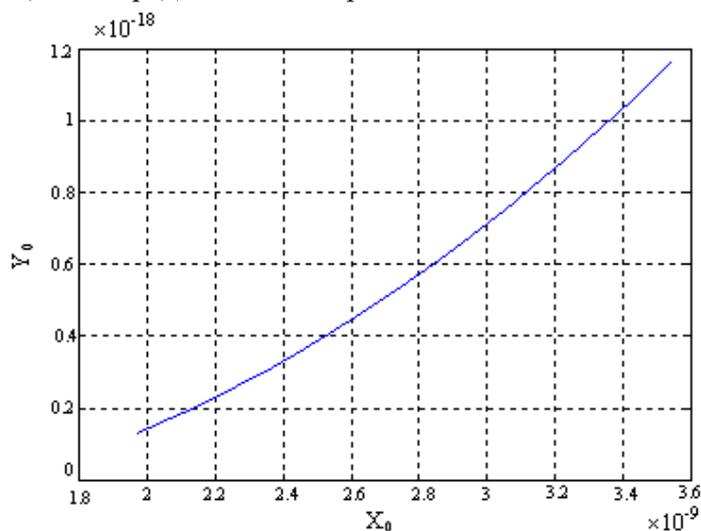


Рис. 4. Стационарное состояние орегонатора

## 2. Моделирование колебательных режимов орегонатора

Изменение концентрации компонентов  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  во времени исследовано в рамках системы (1). По заданным начальным условиям для соответствующих стехиометрических коэффициентов в пакете MATLAB рассчитаны зависимости концентраций компонентов. Показано существование колебательных режимов орегонатора, зафиксировано время выхода системы на колебательный режим. Например, графики колебательного режима на временном интервале  $[0; 0,5 \cdot 10^{-6}]$  для  $f = 0,2$  приведены на рис. 5–7. Время выхода системы на колебательный режим составило  $2,5 \cdot 10^{-7}$ .

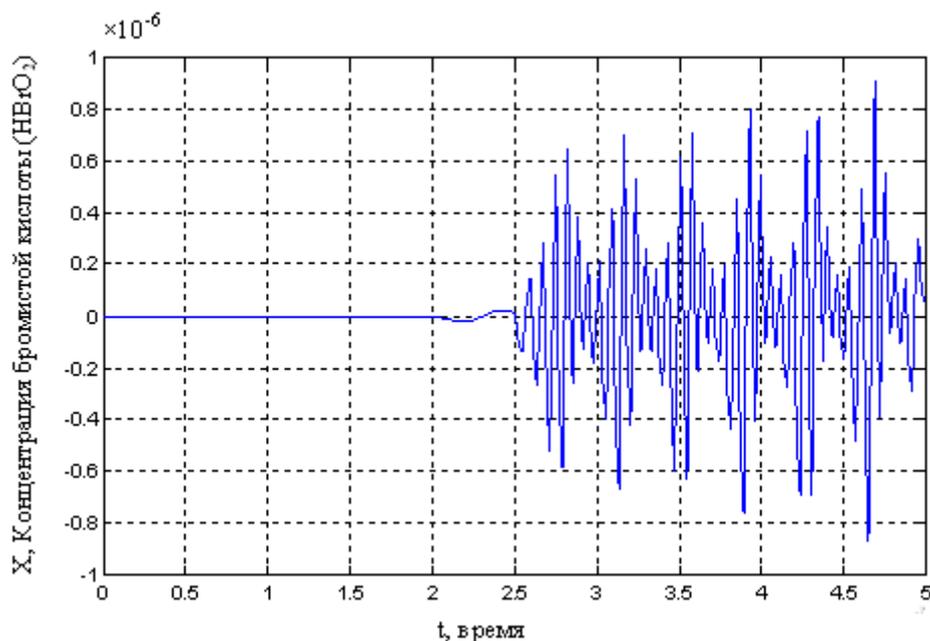


Рис. 5. Зависимость концентрации бромистой кислоты от времени

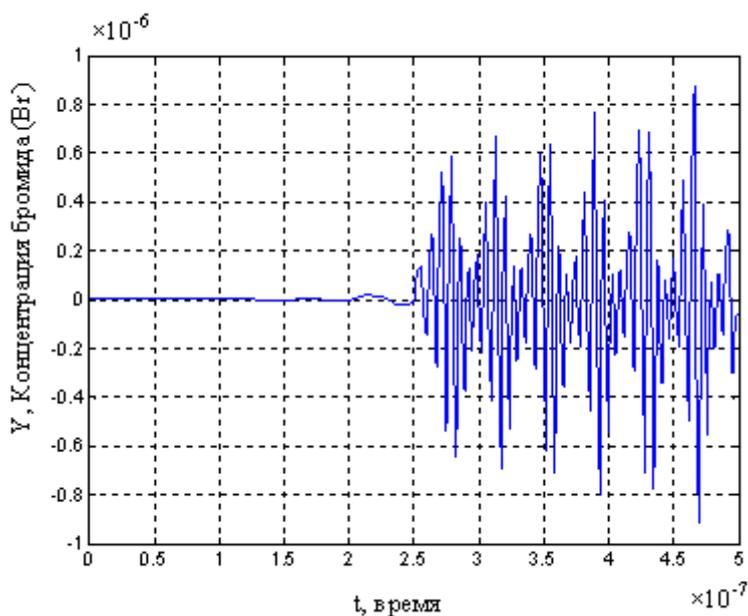


Рис. 6. Зависимость концентрации бромидов от времени

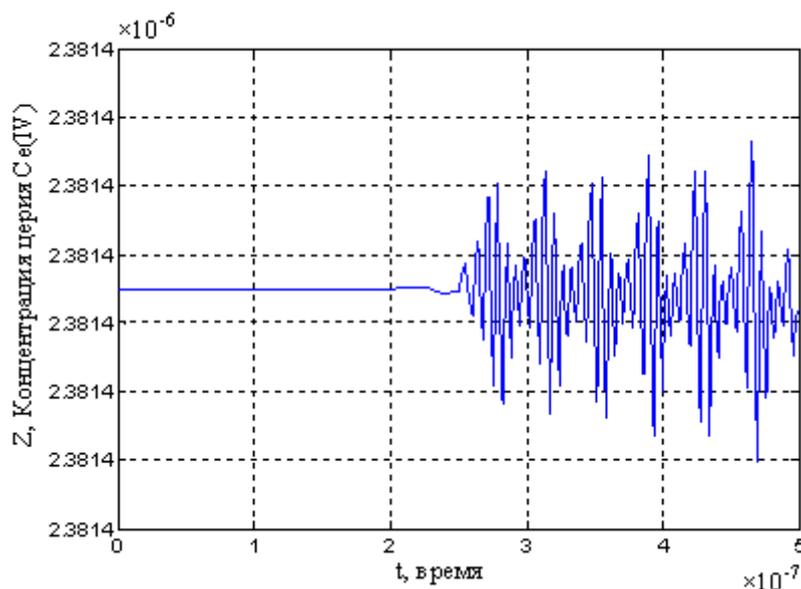


Рис. 7. Зависимость концентрации церия от времени

Полагая  $X=X_0+x$ ,  $Y=Y_0+y$ ,  $Z=Z_0+z$ , т.е. отклоняясь от равновесия, запишем систему (1) в возмущениях  $x$ ,  $y$ ,  $z$  [14]:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= a_1x + a_2y + a_3xy + a_4x^2, \\ \frac{dy}{dt} &= b_1y + b_2x + b_3z + b_4xy, \\ \frac{dz}{dt} &= c_1x + c_2z, \end{aligned} \quad (3)$$

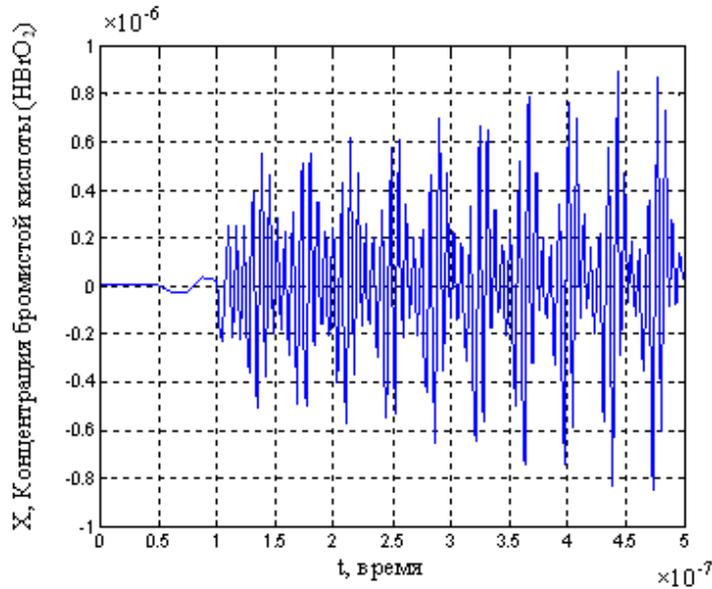
где

$$a_1 = -k_2Y_0 + k_3A - 4k_4X_0, \quad a_2 = k_1A - k_2X_0, \quad a_3 = -k_2, \quad a_4 = -2k_4,$$

$$b_1 = -k_1A - k_2X_0, \quad b_2 = -k_2Y_0, \quad b_3 = fk_5, \quad b_4 = -k_2, \\ c_1 = k_3A, \quad c_2 = -k_5.$$

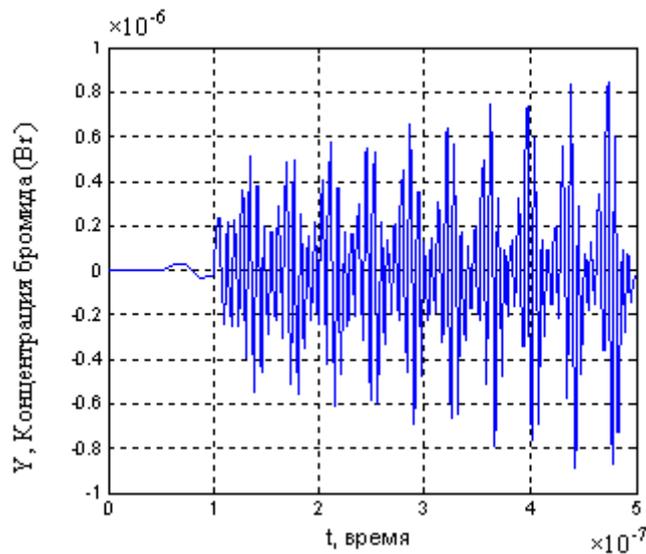
Вычислительные эксперименты, проведенные в рамках модели (3), показали, что стационарное состояние орегонатора неустойчиво (рис. 8–10).

Результаты расчетов возмущений концентрации бромистой кислоты для  $f = 0,2$  приведены на рис. 8. Развитие возмущений в системе отмечается после временного интервала  $0,5 \cdot 10^{-7}$ .



**Рис. 8.** Развитие возмущений концентрации бромистой кислоты во времени

Для бромида  $\text{Br}^{-1}$  рост возмущений отмечается практически сразу с момента времени  $t > 0$  (рис. 9).



**Рис. 9.** Возмущения концентрации бромида во времени

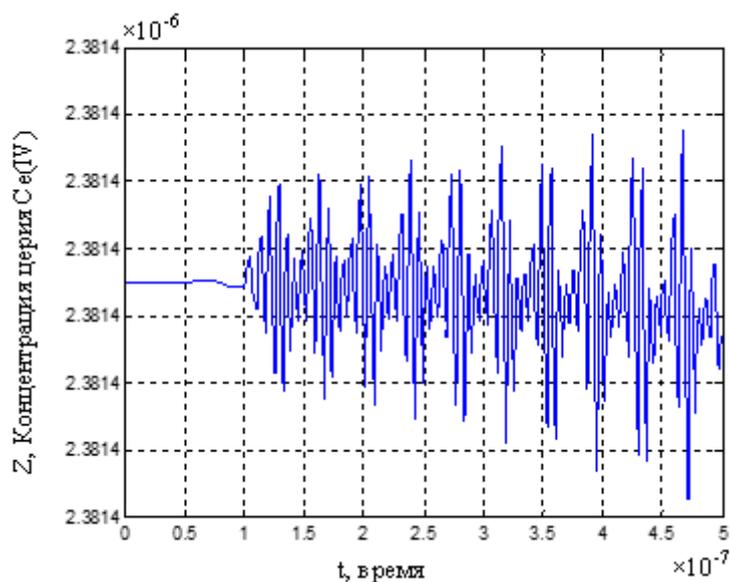


Рис. 10. Возмущения концентрации церия во времени

## Заключение

В работе в рамках пятистадийной модели окислительно-восстановительной реакции Белоусова—Жаботинского рассчитаны стационарные режимы орегонатора при различных значениях стехиометрического коэффициента  $f$ . В соответствии с физическим смыслом системы ее стационарные решения имеют положительное решение.

Проведено моделирование с использованием пакета MATLAB колебательных режимов орегонатора для различных  $f$ . Вычислительные эксперименты подтверждают наличие колебательных режимов орегонатора, что соответствует экспериментальным данным авторов модели.

Исследовано поведение системы по отношению к возмущениям. Для всех значений стехиометрического коэффициента стационарное состояние орегонатора неустойчиво. В экспериментах фиксируется время отклонения от равновесия системы.

Полученные результаты исследований направлены на дальнейшее изучение нелинейных явлений в орегонаторе, к которым относятся образования диссипативных структур в химически реагирующих системах.

## Литература

1. Белоусов Б.П. Периодически действующая реакция и ее механизмы // Сборник рефератов по радиационной медицине. М.: Медгиз, 1959. С. 145–148.
2. Вольтер Б.В., Сальников И.Е. Устойчивость режимов работы химических реактивов. М.: Химия, 1972.
3. Вольтерра В. Математическая теория борьбы за существование. Пер. с франц. О. Н. Бондаренко. М.: Наука, 1976. 287 с.
4. Жаботинский А.М. Концентрационные колебания. М.: Наука, 1974. 179 с.
5. Жаботинский А.М. Периодические реакции окисления в жидкой фазе // Доклады Академии наук СССР, 1964. Т. 157. С. 392–395.

6. Жаботинский А.М. Периодический процесс окисления малоновой кислоты в растворе (исследование кинетики реакции Белоусова) // Биофизика. Т. 9. 1964. С. 306–311.
7. Холпанов Л.П., Прокудина Л.А. Математическое моделирование неустойчивого массообмена, осложненного химическими реакциями // Теоретические основы химической технологии, 2005. Т. 39, № 1. С. 39–49.
8. Япарова Н.М. Численный метод решения обратной задачи с неизвестными начальными условиями для нелинейного параболического уравнения // Вестник ЮУрГУ. Серия: Вычислительная математика и информатика. 2016. Т. 5, № 2. С. 43–58. DOI: 10.14529/cmse16020.
9. Field R.J., Koros E., Noyes R. Oscillations in Chemical Systems. II. Thorough Analysis of Temporal Oscillation in the Bromate-Cerium-Malonic Acid System // Journal of the American Chemical Society. Vol. 94, No. 25. 1972. P. 8649–8664. DOI: 10.1021/ja00780a001.
10. Field R.J., Noyes R.M. Oscillations in Chemical Systems. IV. Limit Cycle Behavior in a Model of a Real Chemical Reaction // Journal of Chemical Physics. Vol. 60, No. 5. 1974. P. 1877–1884. DOI: 10.1063/1.1681288.
11. Edelson D., Field R.J., Noyes R.M. Mechanistic Details of the Belousov-Zhabotinskii Reaction // International Journal of Chemical Kinetics. Vol. 7. 1975. P. 417–432. DOI: 10.1021/j100381a039.
12. Lotka A.J. Contribution to the Theory of Periodic Reactions // Journal of the Chemical Society. No. 14(3). 1909. P. 271–274. DOI: 10.1021/j150111a004.
13. Lotka A.J. Undamped Oscillations Derived from the Law of Mass Action // Journal of the American Chemical Society. No. 42(8). 1920. P. 1595–1599. DOI: 10.1021/ja01453a010.
14. Prokudina L.A., Kholpanov L.P. Nonlinear Development of Perturbations of Diffusion-Complicated Autocatalytic Reaction // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. Vol. 38(6). 2004. P. 636–643. DOI: 10.1007/s11236-005-0037-0.

Прокудина Людмила Александровна, д.ф.-м.н., профессор, кафедра вычислительной математики и высокопроизводительных вычислений, Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет) (Челябинск, Российская Федерация)

Турлакова Светлана Ульмджиевна, к.ф.-м.н., доцент, кафедра вычислительной математики и высокопроизводительных вычислений, Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет) (Челябинск, Российская Федерация)

# MATHEMATICAL MODELLING OF STATIONARY STATE AND OSCILLATORY REGIMES IN OREGONATOR

© 2018 L.A. Prokudina, S.U. Turlakova

*South Ural State University (pr. Lenina 76, Chelyabinsk, 454080 Russia)*

*E-mail: prokudinala@susu.ru, turlakovasu@susu.ru*

Received: 18.07.2017

Oscillatory systems are widely used in various areas of research (chemical, biological, environmental oscillators). The article presents the five-stage Field-Noyes-Körös model of the Belousov-Zhabotinsky reaction and the corresponding mathematical model of the oregonator. A system of equations for the stationary states of oregonator is derived. Stationary states of oregonator are calculated depending on the speed of direct reactions for various values of stoichiometric coefficient. Simulation of homogeneous stationary state of the system was conducted according to the experimental data of the authors of the model. The stationary solutions corresponded to the physical meaning of the model. In framework of the system of ordinary differential equations of the kinetics reactive systems oscillatory regimes are calculated. The time for oscillatory regime is determined. The amplitudes of the oscillations are corresponded to the experimental data of the authors of the model. The instability of the stationary state of the oregonator to perturbations is investigated.

*Keywords: Belousov–Zhabotinsky’s reaction, oregonator, steady states, oscillatory regimes.*

## FOR CITATION

Prokudina L.A., Turlakova S.U. Mathematical Modelling of Stationary State and Oscillatory Regimes in Oregonator. *Bulletin of the South Ural State University. Series: Computational Mathematics and Software Engineering*. 2018. vol. 7, no. 1. pp. 5–15. (in Russian) DOI: 10.14529/cmse180101.

*This paper is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Non Commercial 3.0 License which permits non-commercial use, reproduction and distribution of the work without further permission provided the original work is properly cited.*

## References

1. Belousov B.P. *Periodicheski deystvuyushchaya reaktsiya i eye mekhanizmy* [Bath Reaction and Its Mechanism. The Collection of Abstracts on Radiation Medicine]. M.: Medgiz Publ., 1959. pp. 145–148.
2. Volter B.V., Salnikov I.E. *Ustoychivost rezhimov raboty khimicheskikh reaktivov* [Stability of Operation Modes of Chemical Reactors]. M.: Khimiya, 1972. (in Russian).
3. Volterra V. *Matematicheskaya teoriya borby za sushchestvovaniye* [Mathematical Theory of the Struggle for Existence. Russian Translation]. M.: Nauka, 1976. 287 p.
4. Zhabotinsky A. M. *Kontsentratsionnyye kolebaniya* [Concentration Auto-Oscillations]. M.: Nauka, 1974. (in Russian)
5. Zhabotinskiy A. M. Periodic Liquid Phase Reactions. Proceedings of Academy of Sciences USSR, 1964. vol. 157. pp. 392–395. (in Russian)
6. Zhabotinskiy A. M. Periodic Process of the Oxidation of Malonic Acid in Solution (Study of Kinetics of Belousov’s Reaction). *Biofizika*. vol. 9. 1964. pp. 306–311. (in Russian)
7. Kholpanov L.P., Prokudina L.A. Mathematical Modeling of Unstable Mass Transfer Complicated by Chemical Reactions. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2005. vol. 39, no 1. pp. 39-49.

8. Yaparova N.M. Numerical Method for Solving an Inverse Problem for Nonlinear Parabolic Equation with Unknown Initial Conditions. *Vestnik Yuzho-Uralskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Vychislitel'naya matematika i informatika* [Bulletin of South Ural State University. Series: Computational Mathematics and Software Engineering]. 2016. vol. 5, no. 2. pp. 43–58. (in Russian) DOI: 10.14529/cmse160204.
9. Field R.J., Koros E., Noyes R. Oscillations in Chemical Systems. II. Thorough Analysis of Temporal Oscillation in the Bromate-Cerium-Malonic Acid System. *Journal of the American Chemical Society*. vol. 94, no. 25. 1972. pp. 8649–8664. DOI: 10.1021/ja00780a001.
10. Field R.J., Noyes R.M. Oscillations in Chemical Systems. IV. Limit Cycle Behavior in a Model of a Real Chemical Reaction. *The Journal of Chemical Physics*. vol. 60, no. 5. 1974. pp. 1877–1884. DOI: 10.1063/1.1681288.
11. Edelson D., Field R.J., Noyes R.M. Mechanistic Details of the Belousov-Zhabotinskii reaction. *International Journal of Chemical Kinetics*. vol. 7. 1975. pp. 417–432. DOI: 10.1021/j100381a039.
12. Lotka A.J. Contribution to the Theory of Periodic Reactions. *Journal of the Chemical Society*. no. 14(3). 1909. pp. 271–274. DOI: 10.1021/j150111a004.
13. Lotka A.J. Undamped Oscillations Derived from the Law of Mass Action. *Journal of the American Chemical Society*. no. 42(8). 1920. pp. 1595–1599. DOI: 10.1021/ja01453a010.
14. Prokudina L.A., Kholpanov L.P. Nonlinear Development of Perturbations of Diffusion-Complicated Autocatalytic Reaction. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. vol. 38(6). 2004. pp. 636–643. DOI: 10.1007/s11236-005-0037-0.