

Diagramas de fase de alta resolução da dinâmica oscilatória em um modelo eletroquímico

Melke A. Nascimento (PG), Hamilton Varela (PQ)*

*varela@iqsc.usp.br

Instituto de Química de São Carlos, USP, CP 780, CEP 13560-970, São Carlos-SP, Brasil.

Palavras Chave: oscilações, eletrocatalise, análise numérica.

Introdução

Auto-organização dinâmica em sistemas afastados do estado de equilíbrio termodinâmico ocorre em vários sistemas, incluindo os químicos. Particularmente nas reações que ocorrem na interface sólido/líquido eletrificada, são muitos os exemplos de processos oscilatórios. Entre estes sistemas, os que envolvem a eletro-oxidação de moléculas orgânicas pequenas são de interesse fundamental e aplicado. Estudou-se neste trabalho a dinâmica do modelo genérico proposto por Krischer [1] para estes sistemas:

$$\begin{aligned}\varepsilon \frac{d\phi}{dt} &= -ck(\phi)(1-\theta) + \frac{U-\phi}{\rho} \\ \mu \frac{dc}{dt} &= -ck(\phi)(1-\theta) + 1 - c \\ \frac{d\theta}{dt} &= \theta_0(\phi) - \theta\end{aligned}$$

Neste modelo de três equações diferenciais ordinárias, são dadas as evoluções temporais do potencial na dupla-camada no eletrodo (ϕ), da concentração da espécie eletroativa (c) e o recobrimento superficial da espécie que envenena a relação direta (θ). O parâmetro ε representa o termo capacitivo indicando a escala de tempo da variação de potencial, ρ define a resistência total, μ indica a escala de tempo das variações da concentração, e as constantes de velocidade e recobrimento são definidas por k e θ_0 , respectivamente.

Em lugar da análise tradicional, a dinâmica do modelo foi caracterizada por meio de diagramas de fase de alta resolução no plano ρ versus U . Os resultados são apresentados em termos do expoente Lyapunov computado em duas dimensões. Expoentes positivos indicam que a série temporal é caótica.

Resultados e Discussão

A figura 1 descreve os diagramas de fase com as regiões de caos (coloridas) e ordem (escala de cinza). Ao observar a figura 1, nota-se a existência de ilhas periódicas formando uma rede interligada de regiões de ordem imersas no mar caótico. Entre as regiões de ordem, um objeto característico (*shrimps*) domina a dinâmica, apresentando auto-similaridade em diferentes escalas. Digno de nota é o fato de que esse fenômeno está presente em

distintos modelos, reforçando o caráter universal desta ocorrência [2].

Diferentemente da análise tradicional, mapas deste tipo ilustram em detalhes a riqueza dinâmica, compensando amplamente o custo computacional associado à metodologia.

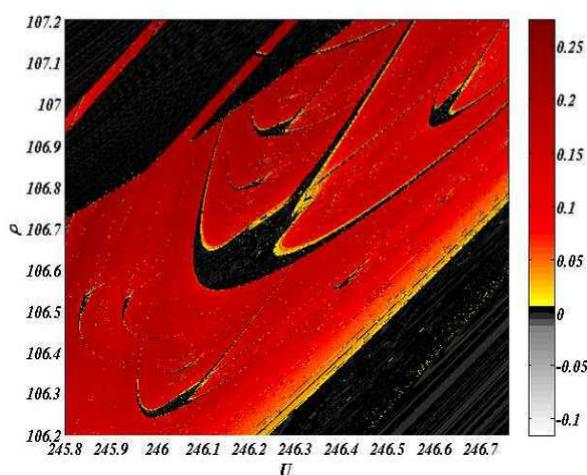


Figura 1: Diagrama de Lyapunov no plano ρ versus U , com $\varepsilon = 0.001$ e $\mu = 50$.

Conclusões

A utilização de diagramas de fase de alta resolução foi aplicada pela primeira vez a um modelo eletroquímico genérico. Os resultados mostram as qualidades da metodologia na resolução da estrutura fina da dinâmica. Os resultados obtidos revelam a presença de objetos que limitam de maneira característica regiões de ordem no mar de caos. Do ponto de vista fundamental, esta observação reforça o caráter universal desta observação.

Agradecimentos

FAPESP (processos 07/04522-0 e 09/07629-6)

[1] Krischer K., *Modern Aspects of Electrochemistry*, N° 32, ed. B. E. Conway, New York 1999.

[2] Bonatto C., Gallas J. A. C., *Phil. Trans. R. Soc.*, **2008**, 366, 505-517.