

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ В ГАЗАХ

© 2016 г. А.А. Белов, Н.Н. Калиткин*, Л.В. Кузьмина*

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет
* Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН
belov_25.04.1991@mail.ru, kalitkin@imamod.ru

Работа поддержана грантом РФФИ 16-11-10001.

Найдены зависимости констант скоростей реакций от температуры, следующие из законов квантовой механики. Обнаружено, что химические справочные данные обычно не удовлетворяют этим законам. Показано, как следует исправлять такие справочные данные. В качестве примера исправлены константы для кинетики горения водорода в кислороде. Для численного решения задач химической кинетики разработан специализированный метод. Это явный алгоритм, существенно превосходящий известные методы по простоте, точности и надежности.

Ключевые слова: химическая кинетика, константы реакции, горение водорода, численный метод.

CHEMICAL KINETICS SIMULATION IN GASES

A.A. Belov, N.N. Kalitkin, L.V. Kuzmina**

Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow
* Keldysh Institute of Applied Mathematics of RAS, Moscow

Dependencies of rate constants on temperature have been derived from the laws of quantum mechanics. Chemical reference data have been found not to satisfy these laws. A way of adjusting the data has been proposed and hydrogen combustion constants have been adjusted as an example. A special numerical method for chemical kinetics problems has been proposed. It is an explicit algorithm that considerably excels methods known in simplicity, precision, effectiveness and reliability.

Key words: chemical kinetics, rate constants, hydrogen combustion, numerical method.

1. Введение

Моделирование химических реакций в газах имеет огромную область практических приложений. Это горение метана в ТЭЦ, работа бензиновых и дизельных моторов, газофазные химические реакторы, переход горения рудничного газа во взрыв и многое другое. Жизнь предъявляет жесткие требования к точности такого моделирования. Например, ошибка в 1.7% при расчете тяги реактивного двигателя в 2 раза уменьшает вес полезного груза, выводимого на околоземную орбиту. Другой пример – рудничный газ, который может загореться от искры в электрическом оборудовании или при ударе металла по камню. Горение может затухнуть или перейти в детонацию. Здесь ошибка в расчете грозит разрушениями и человеческими жертвами.

Полная погрешность состоит из погрешности химической модели и погрешности численного расчета. Поэтому при моделировании возникают следующие проблемы.

1.1. Константы реакций – это множители в скоростях реакций, выражающие зависимость этих скоростей от температуры. Химики традиционно используют обобщения формулы Аррениуса

$$K_{a,b}(T) = C_{a,b} T^{k_{a,b}} \exp(-E_{a,b} / T). \quad (1)$$

Индексы a и b обозначают прямую и обратную реакции соответственно. Под прямой реакцией будем подразумевать *экзотермическую* (идушую с выделением энергии E), под обратной – *эндотермическую* (идушую с поглощением той же энергии). Коэффициенты зависимости (1) косвенно определяются из экспериментов и собраны в справочниках и обзорах (например, [1–5]). В них все коэффициенты для прямой и соответствующей обратной реакций могут существенно отличаться.

Анализ этих справочных данных неутешителен. **1⁰**. Разные источники дают для одной и той же реакции существенно различные коэффициенты, зачастую отличающиеся во много раз. **2⁰**. В прямой реакции стоит аррениусовский множитель с $E_a \neq 0$, хотя энергия не поглощается; а в обратной реакции зачастую стоит $E_b \neq E$. **3⁰**. Коэффициенты $k_{a,b}$ меняются в широких пределах (от -1.6 до 2.7), что не объясняется никакими физическими соображениями. **4⁰**. Для некоторых реакций берут сумму выражений вида (1). **5⁰**. Нередко для разных диапазонов температур берут аппроксимации вида (1) с различными коэффициентами в каждом диапазоне. При этом не всегда обеспечивается непрерывность $K(T)$, а гладкости быть не может.

Проиллюстрируем сказанное двумя примерами. При горении смеси водорода с кислородом одной из важных является прямая реакция $2H + M \rightarrow H_2 + M$. Её зависимость $K(T)$ приведена на рис.1 по разным источникам. Видно, что для разных источников отличие $\lg K(T)$ доходит до 1.2, что соответствует отличию $K(T)$ в 16 раз! На рис.2 показано $K(T)$ для второстепенной обратной реакции $H + NO_2 \leftarrow H_2O + O$. Здесь отличие двух источников составляет 10^3 для $T = 1000$ К и более 10^9 для $T = 300$ К.

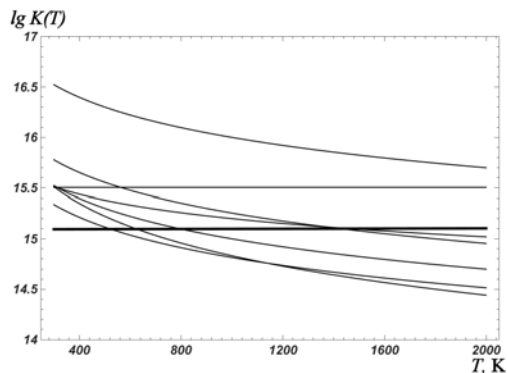


Рис.1. Скорость реакции $2H + M \rightarrow H_2 + M$. Тонкие линии – экспериментальные источники, жирная – предложенная аппроксимация.

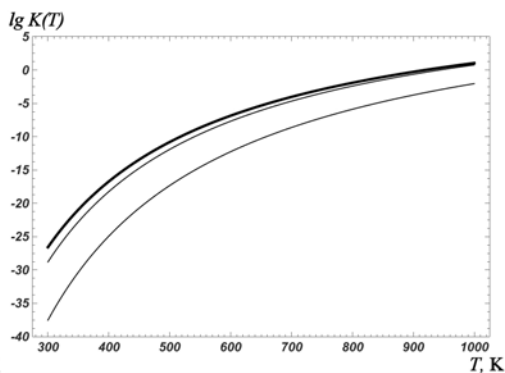


Рис.2. Скорость реакции $H + NO_2 \leftarrow H_2O + O$ от температуры. Обозначения соответствуют рис.1.

Указанные недостатки имеют 2 причины. Одна – практическая: очень трудно определить огромное число коэффициентов (по 6 на каждую реакцию) из косвенных экспериментов. Вторая – фундаментальная: неадекватный вид аппроксимации (1). Экспо-

нента Аррениуса была получена в рамках классической физики, а предэкспоненциальные множители вводились как чисто подгоночные без серьезного теоретического обоснования. Наш анализ обнаружил, что вид (1) не удовлетворяет фундаментальным принципам квантовой механики. Далее мы покажем, что из принципов квантовой механики следует совершенно другая зависимость $K(T)$. Она универсальна (т.е. одинакова для любых законов взаимодействия молекул) и содержит только один неизвестный параметр, одинаковый для прямых и обратных реакций.

1.2. Система реакций. Надо написать достаточно полную систему химических реакций. Для этого требуется учесть все существенные молекулы (радикалы), возникающие в ходе реакции, и определить, какие реакции этих молекул между собой необходимо учитывать. Это типично химическая задача. Мы не являемся химиками и вынуждены в этом вопросе полагаться на химические справочники.

Отметим, что даже в простейших случаях хорошая система реакций оказывается весьма громоздкой. Здесь будет рассмотрено горение водорода в чистом кислороде. Даже в этом простейшем случае мы учтем 2 вида атомов и 8 различных молекул, между которыми протекают 24 обратимые реакции. Этот пример мы разберем до конца и найдем те значения наших констант, которые следует использовать вместо приведенных в химических справочниках.

Для горения метана в воздухе приходится учитывать около 20 молекул и 40 реакций, если хотят рассчитать энергетический эффект. Если требуется определить выбросы окислов азота в атмосферу, то число молекул и реакций нужно увеличить примерно вдвое. Если же необходимо рассчитать образование канцерогенных циклических углеводородов, то приходится учитывать более 200 реакций.

Отсюда видно, что уравнения химической кинетики могут иметь огромную размерность. Кроме того, величины констант химических реакций могут отличаться на 5-10 порядков; это означает, что системы уравнений химической кинетики являются жесткими. Поэтому численное решение таких систем является трудной математической задачей.

1.3. Численный метод. В настоящее время задачи химической кинетики численно решают различными стандартными пакетами программ (в основном, зарубежными). Анализ таких пакетов показывает, что они не дают гарантированной оценки математической погрешности расчета. В лучшем случае добиваются визуальной близости решений на 2-3 сетках с разными шагами, но это не гарантирует даже 10%-й точности. Если же решение немонотонно зависит от сетки (что также нередко наблюдается), то оценку погрешности вообще дать невозможно. Кроме того, если скорости различных реакций отличаются на много порядков, то стандартные пакеты могут давать сбои, то есть вообще не позволяют провести расчет.

Хороший метод расчета должен удовлетворять следующим требованиям: высокая надежность (безотказность), хорошая точность, малая трудоемкость, применимость на недорогих компьютерах с 64-битовыми числами. Метод также должен выполнять расчеты одновременно с нахождением гарантированной оценки математической погрешности.

Здесь мы предлагаем новый математический метод, имеющий малую трудоемкость и позволяющий проводить расчеты с гарантированной математической оценкой погрешности на уровне 0.1% и лучше. Этот метод пригоден для включения в газодинамические пакеты.

2. Двухчастичные химические реакции

2.1. Система реакций. Пусть в реакциях участвуют J различных атомов и молекул (радикалов). Их концентрации обозначим через n_j , $1 \leq j \leq J$. Реакция происходит при одновременном столкновении нескольких частиц. В газовой среде столкновения в основном двойные и тройные; вероятность четверных столкновений ничтожна. Фактически такое приближение является хорошим даже для плотных газов. Число актов реакций пропорционально произведению концентраций сталкивающихся частиц. Поэтому уравнения химической кинетики принимают следующий вид:

$$\frac{dn_j}{dt} = \sum (\pm) [K_{jil}(T)n_i n_l \text{ или } K_{jilq}(T)n_i n_l n_q], \quad 1 \leq j \leq J. \quad (2)$$

Здесь t – время. Первое слагаемое в квадратной скобке соответствует парным реакциям, второе – тройным; знак “+” ставят для реакций с образованием j -го вещества, а “–” – со сгоранием. Суммируют по всем концентрациям, стоящим в правой части.

Если сталкиваются одинаковые частицы (например, $i = l$), то в правой части вместо произведения $n_i n_l$ будет стоять n_i^2 . По аналогии в (2) можно вписать слагаемые, соответствующие четверным столкновениям частиц (но на практике этого не требуется).

В учебниках обычно записывают уравнения для столкновения произвольного числа молекул, среди которых есть одинаковые. Но такое усложнение не оправдано; его обычно применяют, когда промежуточные ступени реакции неизвестны, и их заменяют какой усредненной множественной реакцией. Но можно показать, что такая замена существенно ухудшает физическую точность результата. Реальные же реакции в газах двух- или трехчастичны. Поэтому мы ограничимся записью (2).

2.2. Теория. В принципе константы реакций должны определяться из квантово-механической задачи неупругого рассеяния сталкивающихся частиц. Однако эта задача настолько сложна, что современная вычислительная физика не может ее решить со сколь-нибудь приемлемой количественной точностью. Ситуация осложняется тем, что сталкивающиеся и образующиеся молекулы могут находиться в различных возбужденных состояниях (существуют вращательные, колебательные и электронные возбуждения). Эти возбуждения не всегда находятся в термодинамическом равновесии. Предельным случаем такой неравновесной ситуации являются цепные реакции в газах, протекающие с огромной скоростью.

Однако имеется широкий круг задач, в которых достаточно хорошо применимо приближение локального термодинамического равновесия: молекулы имеют максвелловское распределение скоростей, а электронными возбуждениями можно пренебречь (это справедливо до $T = 3 \div 5$ кК). В этом случае теория позволяет многое сказать о качественной зависимости $K(T)$.

Рассмотрим типичную парную реакцию, в которой две молекулы сталкиваются и две образуются:



Стрелки указывают, что реакция является обратимой. Напомним, что мы считаем пря-

мую реакцию экзотермической, а обратную – эндотермической. Чтобы произошла эндотермическая реакция, сталкивающиеся частицы должны иметь достаточно большие кинетические энергии: за их счет создается поглощенная в реакции энергия. Поэтому эндотермическую реакцию называют также пороговой. Напротив, экзотермическая реакция может проходить при сколь угодно малых скоростях сталкивающихся частиц, то есть она не имеет порога.

Механика столкновения. Перейдем в систему центра масс. В ней пара исходных и пара образовавшихся молекул характеризуются приведенными массами

$$m_a = \frac{m_{a1}m_{a2}}{m_{a1} + m_{a2}}, \quad m_b = \frac{m_{b1}m_{b2}}{m_{b1} + m_{b2}} \quad (4)$$

и векторами относительных скоростей $\mathbf{V}_a, \mathbf{V}_b$. Выполняются закон сохранения масс

$$m_{a1} + m_{a2} = m_{b1} + m_{b2}, \quad (5)$$

а также закон сохранения энергии

$$m_a V_a^2 + 2E = m_b V_b^2. \quad (6)$$

Из (6) видно, что закон сохранения импульса практически отсутствует, так как в системе центра масс суммарный импульс и сталкивающихся, и образовавшихся частиц равен нулю. Поэтому направления векторов $\mathbf{V}_a, \mathbf{V}_b$ независимы. Угол θ между ними называют углом рассеяния. Длины этих векторов связаны соотношением (6). Допустимые пределы изменения обеих скоростей таковы:

$$0 \leq V_a < \infty, \quad V_* \equiv \sqrt{2E/m_b} \leq V_b < \infty; \quad (7)$$

напомним, что обратная реакция является пороговой.

Амплитуды рассеяния. Рассмотрим прямую реакцию (3), в которой при столкновении частиц a_1, a_2 образуются частицы b_1, b_2 . В квантовой механике волновую функцию падающей частицы описывают плоской волной единичной амплитуды, направленной по вектору \mathbf{V}_a . Рассеянная частица описывается расходящейся сферической волной с амплитудой $f_a(V_a, \theta, \varphi)$. Угол рассеяния θ есть угол между векторами \mathbf{V}_a и \mathbf{V}_b , а φ – азимутальный угол в сферических координатах с осью \mathbf{V}_a .

Обратной будет реакция, в которой сталкиваются частицы b_1, b_2 и образуются частицы a_1, a_2 . Очевидно, обратная реакция получается из прямой изменением знака времени. При этом надо поменять направление всех векторов скоростей, скаляры скоростей не изменяются. Направлением оси координат станет вектор $-\mathbf{V}_b$, а углы преобразуются по формулам $\theta' = \pi - \theta, \varphi' = -\varphi$. Обратное рассеяние характеризуется амплитудой $f_b(V_b, \theta', \varphi')$.

При любом законе взаимодействия молекул между амплитудами прямой и обратной реакций в первом порядке теории возмущений выполняется соотношение, называемое **принципом взаимности** [6]

$$f_a(V_a, \theta, \varphi) = f_b(V_b, \theta', \varphi'), \quad \theta' = \pi - \theta, \quad \varphi' = -\varphi. \quad (8)$$

Здесь значения V_a и V_b связаны законом сохранения (6). Соотношение (8) выполняется при любых условиях как для неионизованных газов, так и для плазмы.

Сечения. Поток частиц равен произведению скорости на квадрат амплитуды. Поэтому в прямой реакции падающий поток есть просто V_a , а рассеянный поток равен $V_b |f_a|^2 d\Omega$, где $d\Omega$ – телесный угол. Интегрируя по углам рассеяния и деля на падающий поток, получим эффективное сечение прямой реакции

$$\sigma_a(V_a) = \frac{V_b}{V_a} C_a(V_a), \quad C_a(V_a) = \int |f_a(V_a, \theta, \varphi)|^2 d\Omega; \quad (9)$$

здесь V_b и V_a связаны законом сохранения (6). Сечение (9) зависит от скорости V_a . При этом квантовые состояния сталкивающихся и образовавшихся частиц считаются фиксированными; амплитуды f_a соответствуют этим состояниям.

Заметим, что в аналогичной формуле из [6] стоит не отношение скоростей, а отношение импульсов p_b/p_a ; это объясняется тем, что в [6] не рассматриваются химические реакции, а приведенные массы считаются одинаковыми.

Аналогично можно найти сечение обратной реакции

$$\sigma_b(V_b) = \frac{V_a}{V_b} C_b(V_b), \quad C_b(V_b) = \int |f_b(V_b, \pi - \theta, -\varphi)|^2 d\Omega. \quad (10)$$

Из принципа взаимности (8) следует, что

$$C_a(V_a) = C_b(V_b). \quad (11)$$

Тогда видно, что сечения прямой и обратной реакций удовлетворяют соотношению

$$V_a^2 \sigma_a(V_a) = V_b^2 \sigma_b(V_b), \quad (12)$$

которое будем называть **принципом интегрального равновесия**. Здесь всюду V_a и V_b связаны законом (6). Соотношение (12) отличается от приведенного в [6] тем, что, во-первых, у нас стоят скорости, а не импульсы (причина этого объяснена выше) и, во-вторых, в [6] дополнительно в качестве множителя присутствуют статистические веса сталкивающихся и рассеивающихся частиц, что объясняют усреднением по различным квантовым состояниям различных частиц. Далее мы покажем, что этого делать не следует и надо пользоваться соотношением (12).

Учет возбуждений. В общем случае как сталкивающиеся, так и образовавшиеся частицы с определенными вероятностями будут иметь различные квантовые состояния. Большинство этих состояний являются возбужденными: у молекул возможны колебательные, вращательные, электронные возбуждения. В теории рассеяния разные возбужденные состояния одной и той же молекулы рассматриваются, вообще говоря, как разные частицы. Но с точки зрения химии разницы между ними нет. Поэтому нужно рассматривать падающие и рассеянные потоки как состоящие из всевозможных возбужденных молекул данного сорта.

При локальном термодинамическом равновесии каждый возбужденный уровень любой из четырех частиц имеет некоторую заселенность $g(T)$, равную произведению количества состояний с данной энергией на $\exp(-\varepsilon/T)$, где ε – энергия возбуждения. Тогда усредненное состояние каждой частицы имеет статистическую сумму $G(T) = \sum g(T)$.

Для учета возбуждений нужно каждое сечение (9) усреднить по всем возбужденным состояниям сталкивающихся частиц a_1, a_2 . При этом нужно учесть, что при фиксированном возбуждении исходных частиц возможны различные возбуждения образовавшихся частиц. Это дает

$$\sigma_a(V_a) = \frac{V_b}{V_a} C_a(V_a), \quad C_a(V_a) = \frac{1}{G_{a1}G_{a2}} \sum_{a_1, a_2, b_1, b_2} g_{a1}g_{a2} \int |f_a(V_a, \theta, \varphi)|^2 d\Omega. \quad (13)$$

Аналогично

$$\sigma_b(V_b) = \frac{V_b}{V_a} C_b(V_b), \quad C_b(V_b) = \frac{1}{G_{b1}G_{b2}} \sum_{a_1, a_2, b_1, b_2} g_{b1}g_{b2} \int |f_b(V_b, \pi - \theta, -\varphi)|^2 d\Omega. \quad (14)$$

Эти формулы являются обобщением аналогичных формул из [6]. Здесь амплитуды при различных возбуждениях частиц в общем случае неодинаковы. Соответственно, будут неодинаковыми суммы интегралов в (13) и (14). В этом случае никакого соотношения между сечениями прямой и обратной реакций установить не удастся.

Такая ситуация возникает при $T > 10$ кК, когда появляется много высоковозбужденных состояний, включая электронные возбуждения (если температуры еще повышаются, то газ ионизируется и становится плазмой). В этом случае положение усугубляется тем, что термодинамическое равновесие будет нарушаться: времена релаксации высоковозбужденных уровней могут быть слишком большими. В таких условиях трудно установить общие закономерности, и вопрос о справедливости принципа интегрального равновесия остается открытым.

Положение меняется, если мы ограничимся умеренными температурами, когда можно пренебречь высоковозбужденными состояниями сталкивающихся частиц. В этом случае амплитуды и интегралы по $d\Omega$ в (13), (14) для всех состояний будут одинаковыми в первом порядке теории возмущений. Тогда эти интегралы выносятся за знак суммы, а оставшаяся сумма сокращается со знаменателем G . В результате выражения (13), (14) переходят в (9), (10). Следовательно, при умеренных температурах принцип интегрального равновесия оказывается обоснованным.

Заметим, что и при учете возбуждений в принцип интегрального равновесия (12) не вошли статистические суммы G . Это существенно, поскольку статистические суммы молекул могут быть $\sim 10^4$. Далее мы покажем, что анализ экспериментального химического материала подтверждает наши выводы.

Константы реакций. Ограничимся умеренными температурами. Тогда даже с учетом возбужденных состояний сечения можно находить по формулам (9), (10). Поток сталкивающихся частиц равен V_a , а поток рассеянных частиц равен $\sigma_a V_a$. Константу прямой реакции получаем, свертывая этот поток с плотностью распределения по скоростям $\rho(V_a)$. В равновесной среде распределения являются максвелловскими

$$\rho(V_a) = \left(\frac{m_a}{2\pi T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_a V_a^2}{2T}\right) V_a^2; \quad (15)$$

они нормированы на $(4\pi)^{-1}$, так как интеграл по $d\Omega$ вошел в C_a . Отсюда получаем константу прямой реакции

$$K_a(T) = \left(\frac{m_a}{2\pi T}\right)^{3/2} \int_0^\infty C_a(V_a) V_b(V_a) V_a^2 \exp\left(-\frac{m_a V_a^2}{2T}\right) dV_a. \quad (16)$$

Зависимость $V_b(V_a)$ берется согласно (6).

Константа обратной реакции получается из (16) перестановкой индексов a и b с одним отличием:

$$K_b(T) = \left(\frac{m_b}{2\pi T}\right)^{3/2} \int_{V_*}^\infty C_b(V_b) V_a(V_b) V_b^2 \exp\left(-\frac{m_b V_b^2}{2T}\right) dV_b; \quad (17)$$

интеграл берется не от 0, а от пороговой скорости V_* . Преобразуем интеграл (17) к переменной V_a по формуле (6). Учитывая (11), получим **принцип химического равновесия**

$$\frac{K_b(T)}{K_a(T)} = \left(\frac{m_{b1} m_{b2}}{m_{a1} m_{a2}}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E}{T}\right); \quad (18)$$

в правой части (18) стоит экспонента Аррениуса. Принцип (18) справедлив при любом законе взаимодействия молекул (в рамках первого приближения теории возмущений, что фактически ограничивает нас умеренными температурами).

Напомним, что условием применимости (18) является равенство амплитуд рассеяния для всех возбужденных состояний сталкивающихся частиц. Поэтому можно ожидать, что оно будет хорошо выполняться не только при умеренных, но и при более высоких температурах.

При умеренных температурах можно получить и более сильные результаты. В этом случае молекулы не ионизованы, а их взаимодействие быстро убывает с расстоянием. Тогда можно считать, что $f_a = f_b \approx \text{const}$, $C_a = C_b \approx \text{const}$. В этом случае интеграл (16) с учетом зависимости $V_b(V_a)$ из (6) приближенно (но с хорошей точностью) берется. Это дает следующие константы прямой и обратной реакций:

$$K_a(T) \approx C \sqrt{\frac{\pi}{4} E + T}, \quad C = \frac{1}{\sqrt{2m_b}} C_a, \quad (19)$$

$$K_b(T) \approx \left(\frac{m_{b1} m_{b2}}{m_{a1} m_{a2}}\right)^{1/2} C \sqrt{\frac{\pi}{4} E + T} \exp\left(-\frac{E}{T}\right). \quad (20)$$

Зависимость вида (19), (20) в химической литературе не предлагалась. Видно, что эта зависимость существенно отличается от принятых у химиков аппроксимаций (1).

Равновесие. Пусть вещество полностью равновесно, и в нем возможна единствен-

ная реакция (3). Тогда концентрации вещества удовлетворяют условию равновесия

$$G_{a1}G_{a2}n_{a1}n_{a2} = G_{b1}G_{b2}n_{b1}n_{b2} \exp(-E/T), \quad (21)$$

где G – статистические суммы частиц. Если же в (2) положить все $dn_j/dt = 0$, то из (19), (20) получим условия равновесия, не содержащие множители G .

Однако здесь нет противоречия: при реакции выделяется или поглощается энергия, а сами образовавшиеся частицы не находятся в равновесии с начальным состоянием вещества. Процесс перехода концентраций в состояние (21) выходит за рамки данной работы.

Возможна экспериментальная проверка этой ситуации. Пусть реакция такова, что 3 частицы являются молекулами, а 4-я – атомом. Статистические суммы молекул очень велики ($\sim 10^4$), а статистические суммы атомов невелики (~ 1). Поэтому в такой ситуации соотношение скоростей прямой и обратной реакций очень сильно зависит от того, входят или нет множители G в формулы. Далее мы увидим, что в константах реакций этих множителей быть не должно.

2.3. Эксперименты. Для определения констант реакций химии проводят некоторые количественные эксперименты. Для описания результатов обычно используют аппроксимации вида (1). Коэффициенты этих формул подбираются методом наименьших квадратов. Детальная критика такого подхода была дана во введении. Следовало бы провести заново интерпретацию химических экспериментов на основе формул (19), (20), подбирая константы C для наилучшего описания экспериментов.

Однако для интерпретации экспериментов требуются газодинамические программы со встроенным пакетом химической кинетики. Мы не располагаем такими возможностями. Поэтому мы будем опираться на уже рассчитанные химиками $K(T)$, проводя их простейшую корректировку.

В части справочников [1–5] наряду с аппроксимациями (1) приведены температурные диапазоны для каждой формулы. Естественно предположить, что каждая аппроксимация наиболее точна в середине указанного диапазона $T_c = (T_{\min} + T_{\max})/2$; эти границы и середины могут быть неодинаковыми для прямой и обратной реакций.

Вычислим для каждой реакции и каждого источника значение константы $K_{\text{экс}} = K(T_c)$. Сравнение данных разных источников показывает, что в средней точке они действительно гораздо меньше отличаются друг от друга, чем на границах температурных диапазонов.

Примем нашу аппроксимацию для умеренных температур (19), (20) как наиболее физически обоснованную. Сравнивая эти формулы со значением $K_{\text{экс}}$, найдем значение единственной константы C (свое для каждого источника). Если эти значения разумно согласуются, то производим усреднения по источникам и берем полученное среднее значение C в качестве окончательного.

Напомним, что в (19), (20) входит энергия реакции E . Ее нельзя брать из справочных аппроксимаций (1). Следует воспользоваться аккуратными экспериментальными данными по балансам реакций.

3. Горение водорода

3.1. Энергии диссоциации. Для системы реакций горения водорода в кислороде будем учитывать 2 атома Н и О и 8 молекул. В табл.1 перечислены эти молекулы и при-

ведены энергии их полной диссоциации на атомы. Эти значения не удалось взять из справочников: приведенные там величины не вполне согласовывались с балансами реакций. Поэтому мы выбрали из справочников наиболее надежные спектроскопические измерения для двухатомных молекул, а потом провели операцию усреднения ошибок по всем доступным калориметрическим измерениям. Полученные уточненные значения энергии приведены в табл.1. с 3 знаками после запятой. По нашей оценке, погрешности этих величин не превышают 0.002эВ для двухатомных молекул и 0.005эВ для трехатомных.

Таблица 1. Энергия полной диссоциации молекул.

Молекула	H ₂	O ₂	ОН	H ₂ O	НО ₂	H ₂ O ₂	O ₃	O ₄
$E_{дисс}$, эВ	4.481	5.119	4.394	9.461	7.119	10.907	6.174	10.244

3.2. Трехчастичные реакции. Между этими частицами будем учитывать 24 реакции, приведенные в табл.2. Энергии этих реакций возьмем не из химических справочников, а как разность энергий диссоциации участвующих в них молекул из табл.1, беря их также с 3 знаками после запятой (тогда все округления оказываются согласованными, и не возникает дисбалансов).

Среди реакций есть такие, где при столкновении двух молекул образуется только одна, а не две. Такая реакция не может идти по энергетическим соображениям: в обратной реакции одна частица не может распасться без дополнительной энергии, в прямой реакции образовавшаяся возбужденная молекула нестабильна, если не сбросит лишнюю энергию. Поэтому в таких реакциях необходимо присутствие дополнительной частицы M , которая приносит и уносит энергию. В качестве M могут выступать частицы любых сортов; поэтому их концентрация есть сумма концентраций всех сортов частиц. Внутреннее состояние частицы M не меняется в ходе этой реакции.

3.3. Средний коэффициент. В отношении K_b/K_a входит величина $\sqrt{m_b/m_a}$. Для большинства реакций эта величина близка к 1; даже если одной из частиц является атом H , этот множитель не превышает 2. Поскольку сами константы известны с ошибкой в несколько раз, то для прямой и обратной реакций можно брать среднее значение коэффициента C , что и сделано в табл.2. При этом даже в самом неблагоприятном случае поправочный множитель не превышает ~ 2 , а в большинстве случаев близок к 1.

3.4. Справочные данные. В табл.2 приведены коэффициенты формул (19), (20). Энергия и температура измеряются в эВ. Значения константы C вычислены с учетом того, что концентрация n измеряется в моль/см³ (тем самым, размерность C для двух- и трехчастичных реакций различна). В табл.2 приводится $\lg C$, поскольку сама константа велика.

Табл.1 и 2 рекомендуется использовать в качестве справочных данных по горению водорода. Погрешность приведенных значений энергий связей и реакций составляет в среднем 0.003эВ, а во многих случаях не превышает 0.001эВ. Погрешность $\lg C$ можно лишь грубо оценить по расхождению различных экспериментальных источников. Это составляет в среднем $\delta \lg C \approx 0.5$ и в максимуме 0.9, что соответствует изменению C в среднем в 3 раза и в максимуме в 8 раз.

Заметим, что максимальное и минимальное C отличаются в $\sim 10^6$ раз; таково отношение скоростей прямых реакций. Имеется даже одна реакция, в которой $\lg C < 0$!

Однако она протекает настолько медленно, что в экспериментах практически не видна. Для обратной реакции скорость уменьшается из-за множителя $\exp(-E/T)$. Поэтому максимальная скорость прямой реакции и минимальная скорость обратной реакции могут отличаться сильнее, чем в 10^{10} раз.

Таблица 2. Константы скоростей реакции.

Реакция	E , эВ	$\lg C$
$\text{OH} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}$	0.087	12.61
$\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}$	0.725	13.86
$\text{O} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}_2$	2.401	13.29
$\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{OH} + \text{HO}_2$	0.599	12.51
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$	2.488	13.45
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons 2\text{OH}$	1.676	13.59
$\text{H} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	2.349	12.73
$\text{OH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} + \text{H}_2\text{O}$	0.586	12.97
$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{HO}_2$	0.686	12.31
$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$	2.948	11.76
$2\text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{M}$	4.481	14.82
$2\text{OH} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$	0.673	12.77

Реакция	E , эВ	$\lg C$
$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	3.074	13.07
$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2$	1.272	12.40
$2\text{HO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	1.802	11.83
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$	1.802	15.37
$\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	5.067	15.79
$2\text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{M}$	5.119	14.46
$\text{O} + \text{H} + \text{M} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{M}$	4.394	15.31
$\text{O}_2 + \text{O} + \text{M} \rightleftharpoons \text{O}_3 + \text{M}$	1.055	14.87
$\text{OH} + \text{O}_3 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{HO}_2$	1.663	11.32
$\text{O}_3 + \text{O} \rightleftharpoons 2\text{O}_2$	4.064	12.39
$\text{O}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{OH} + \text{O}_2$	3.339	12.56
$\text{O}_3 + \text{HO}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}_2 + \text{OH}$	1.346	9.69
$\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}_2$	0.139	-0.30

3.5. Статистические суммы. Проверяться гипотеза о наличии или отсутствии статистических сумм G в формулах для скоростей реакций. Для этого у каждой реакции по всем источникам вычислялись значения C_a и C_b с их статистическим разбросом, и находилась величина $\Delta = (C_b/C_a) / (\sqrt{m_b/m_a})$. Из 24-х реакций у трёх эту величину нельзя было вычислить из-за отсутствия данных. Остальные реакции делились на 3 группы: в 8 случаях в прямой и обратной реакциях стояло одинаковое количество молекул, в 11 случаях в правой части было на одну молекулу больше, чем слева, в 2 случаях в левой части было на одну молекулу больше, чем справа.

Если бы в формулы входили множители G , то в первой группе было бы $\Delta \sim 1$, во второй группе – $\Delta \sim 10^4$, а в третьей группе – $\Delta \sim 10^{-4}$. На самом деле в первых двух группах было $\Delta \approx 2$. В третьей группе это отношение было $\Delta \approx 20$ (а не меньше 1!), но там всего 2 случая, чего недостаточно для статистических выводов. Таким образом, эксперимент показывает отсутствие множителя G в формулах для констант реакций.

4. Численный метод

4.1. Схема. Уравнения (2) образуют систему обыкновенных дифференциальных уравнений, которая одновременно может содержать как жесткие (быстро затухающие), так и плохо обусловленные (быстро нарастающие) компоненты. Разномасштабность скоростей реакции может превышать 10 порядков, что делает численное решение очень трудным.

Эти задачи возникли в связи с расчетами горения ракетного топлива и были первыми, где математики столкнулись с жесткостью. Для таких расчетов применялись про-

граммы Гира для схем Гиршфельдера-Кертисса. Они используются до сих пор, но иногда дают сбои. Например, схема первого порядка является чисто неявной, и решение на новом слое находится с помощью итерационного процесса, который при крупном шаге может и не сойтись. Встроенный автоматический выбор шага ненадежен, так как фактическая точность может отличаться от заданной на несколько порядков. Отметим, что эти схемы являются общими и не используют специфику задачи.

Вид химических задач позволяет построить специализированный метод. В самом деле, система (2) может быть записана в следующем виде:

$$\frac{dn_j}{dt} = f_j(\mathbf{n}), \quad f_j(\mathbf{n}) = -n_j\varphi_j(\mathbf{n}) + \psi_j(\mathbf{n}), \quad \mathbf{n} = \{n_j, 1 \leq j \leq J\}, \quad (22)$$

причем $n_j \geq 0$, $\varphi_j(\mathbf{n}) \geq 0$, $\psi_j(\mathbf{n}) \geq 0$. Это позволяет построить явную схему, обладающую малой трудоемкостью.

Введем следующие обозначения: t – исходный момент времени, $\hat{t} = t + \tau$ – новый момент времени, n_j и \hat{n}_j – решения в эти моменты. В [7] была построена схема точности $O(\tau)$. Решение в новый момент времени по этой схеме обозначим через \tilde{n}_j ; оно равно

$$\tilde{n}_j = \frac{n_j + \tau\psi_j(\mathbf{n})}{1 + \tau\varphi_j(\mathbf{n})}. \quad (23)$$

Эта схема разумна: увеличение $\psi_j(\mathbf{n})$ как в точном, так и в численном решении приводит к увеличению образования вещества, а увеличение $\varphi_j(\mathbf{n})$ действует противоположно. При этом n_j остается неотрицательным.

Недостатком схемы (23) является невысокая точность. В [7] предлагались методы повышения порядка точности до второго. Однако предложенный там вариант оказался не слишком удачным. Здесь нам удалось построить более хороший вариант схемы второго порядка. Приведем его. Напишем следующую неявную схему:

$$\hat{n}_j = \frac{n_j + \tau\psi_j(\bar{\mathbf{n}})(1 + \tau\varphi_j(\bar{\mathbf{n}})/2)}{1 + \tau\varphi_j(\bar{\mathbf{n}}) + (\tau\varphi_j(\bar{\mathbf{n}}))^2/2}, \quad \bar{\mathbf{n}} = (\mathbf{n} + \hat{\mathbf{n}}) / 2. \quad (24)$$

Будем находить решение алгебраической системы простыми итерациями:

$$\hat{n}_j^{s+1} = \frac{n_j + \tau\psi_j(\bar{\mathbf{n}}^s)(1 + \tau\varphi_j(\bar{\mathbf{n}}^s)/2)}{1 + \tau\varphi_j(\bar{\mathbf{n}}^s) + (\tau\varphi_j(\bar{\mathbf{n}}^s))^2/2}, \quad \bar{\mathbf{n}}^s = (\mathbf{n} + \hat{\mathbf{n}}^s) / 2, \quad \hat{\mathbf{n}}^0 = \mathbf{n}. \quad (25)$$

При этом выполним только две итерации, то есть по существу получим явную схему. Можно доказать, что схема (25) имеет аппроксимацию $O(\tau^2)$, обеспечивает неотрицательность n_j и обладает теми же качественными свойствами, что и предиктор (23).

Схема (25) явная, поэтому расчеты по ней имеют малую трудоемкость. В самом деле, расчеты на каждой итерации требуют однократного вычисления J правых частей. Таким образом, трудоемкость двухитерационной схемы такова же, как у двухстадийной явной схемы Рунге-Кутты, что гораздо меньше трудоемкости неявных схем. Последние

требуют нахождения матрицы Якоби, что соответствует вычислению J^2 правых частей. Таким образом, схема (25) в $\sim J$ раз менее трудоемка, чем явно- неявные схемы и схемы Розенброка и Розенброка-Ваннера. Выигрыш по сравнению с чисто неявными итерационными схемами еще больше.

4.2. Балансы. Схемы (23) и (25) имеют один недостаток: они неконсервативны. В точном решении суммарное число атомов каждого элемента всегда остается постоянным. Такой баланс есть линейный первый интеграл системы (22). Но в методе (23) и (25) для численного решения эти интегралы передаются не точно, а лишь приближенно.

Этот недостаток не столь существен. В задаче (2) решение является классическим, обобщенных решений нет. Поэтому достаточно провести расчеты со сгущением сеток. Численные решения, полученные на разных сетках, будут стремиться к предельной функции при $\tau \rightarrow 0$. Поскольку решение классическое, явление ложной сходимости отсутствует, и предельная функция будет искомым точным решением. Поэтому нарушение баланса будет стремиться к нулю при $\tau \rightarrow 0$. При этом оно имеет приблизительно тот же порядок величины, что и погрешность решения. Поэтому дисбаланс может служить неплохим средством контроля точности.

4.3. Длина дуги. В задаче (22) можно ввести параметризацию через длину дуги интегральной кривой в пространстве переменных t, u_1, \dots, u_J . Свойства этой и других параметризаций детально исследованы Е.Б. Кузнецовым (см. [8] и другие работы этого автора). В частности, доказано, что параметризация через длину дуги является наилучшей с точки зрения обусловленности системы.

Чтобы осуществить переход к длине дуги, формально добавим к компонентам вектора \mathbf{n} нулевую компоненту $n_0 \equiv t$. Поскольку время и концентрации имеют разный физический смысл, целесообразно ввести нормирующие множители, соответствующие характерным масштабам: v_0 порядка полного времени расчета и v порядка величины основных концентраций. Тогда примем

$$dt^2 = \frac{dn_0^2}{v_0^2} + \sum_{j=1}^J \frac{dn_j^2}{v^2}, \quad dn_0 \equiv dt. \quad (26)$$

Отсюда

$$dl = dt \sqrt{v_0^{-2} + v^{-2} \sum_{j=1}^J f_j^2(\mathbf{n})}. \quad (27)$$

В результате получим систему уравнений, порядок которой на 1 больше, чем у исходной:

$$\frac{dn_j}{dl} = F_j(\mathbf{n}), \quad F_j(\mathbf{n}) = -n_j \Phi_j(\mathbf{n}) + \Psi_j(\mathbf{n}), \quad 0 \leq j \leq J, \quad (28)$$

$$\Phi_0(\mathbf{n}) = 0, \quad \Psi_0(\mathbf{n}) = 1 / \sqrt{v_0^{-2} + v^{-2} \sum_{j=1}^J f_j^2(\mathbf{n})}, \quad (29)$$

$$\Phi_0(\mathbf{n}) = v_0 \phi_j(\mathbf{n}) / \sqrt{v_0^{-2} + v^{-2} \sum_{j=1}^J f_j^2(\mathbf{n})}, \quad \Psi_0(\mathbf{n}) = v_0 \psi_j(\mathbf{n}) / \sqrt{v_0^{-2} + v^{-2} \sum_{j=1}^J f_j^2(\mathbf{n})}. \quad (30)$$

Очевидно, для этой системы также применимы схемы (23) и (25).

Оценка погрешности этих схем по методу Ричардсона [9, 10] дает погрешность $\Delta_j(l)$ (включая $j = 0$, соответствующее $n_0 \equiv t$) как функцию длины дуги, что не всегда удобно на практике. При химических экспериментах выход продукта регистрируется в определенные моменты времени. К этим моментам и должны относиться оценки погрешности сеточного решения.

Опираясь на ричардсоновские оценки погрешности, при расчете по длине дуги можно построить погрешности $\delta_j(t)$ как функции времени:

$$\delta_j(t) = \Delta_j(l) - f_j(\mathbf{n})\Delta_0(l), \quad 1 \leq j \leq J. \quad (31)$$

Оценку (31) назовем *приведенной*. Из свойств оценок по методу Ричардсона следует, что она асимптотически точна.

5. Расчет горения водорода

5.1. Апробация метода. Характерные масштабы. В качестве примера рассмотрим горение гремучего газа при фиксированной температуре T , когда константы реакции можно считать постоянными. Возьмем начальные концентрации $n_{H_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, $n_{O_2} = 1.5 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; это соответствует суммарной плотности воздуха при комнатной температуре. Концентрации остальных веществ из табл.1 берем нулевыми. Поэтому в качестве характерного масштаба разумно взять $\nu = 4.5 \cdot 10^{-5}$.

Очевидно, характер горения существенно зависит от температуры. На рис.3 показаны характерные времена протекания различных реакций при разных температурах. При $T = 2000K$ четко видна группа медленных обратных реакций с характерными временами от 1мс до 300с. Они могут реализоваться при достаточно больших размерах экспериментальных установок, так что в большинстве случаев ими можно пренебречь. Все прямые и остальные обратные реакции имеют характерные времена менее 10мкс. Поэтому при такой температуре достаточно принять $\nu_0 = 10$ мкс. По скорости самых быстрых реакций видно, что для расчета может потребоваться шаг $\tau < 10^{-4}$ мкс.

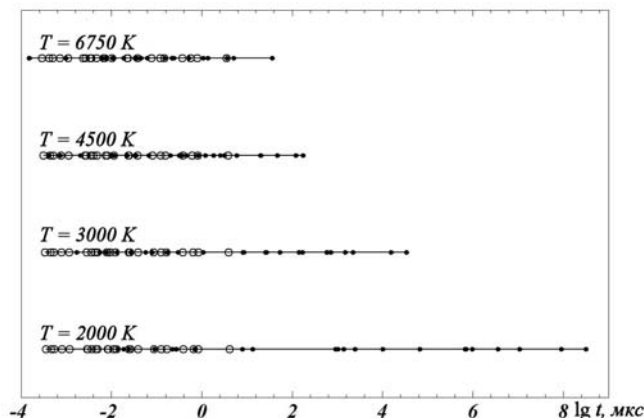


Рис.3. Характерные времена протекания реакций (○ – прямые, ● – обратные); около линий указаны значения температуры.

При повышении температуры до $T = 3000\text{K}$ скорость прямых реакций почти не увеличивается, зато кардинально увеличивается скорость наиболее медленных обратных реакций. Они непрерывно смыкаются с прямыми реакциями, однако самая медленная реакция имеет характерное время $\sim 40\text{мкс}$, что достаточно велико. Поэтому выбор масштаба v_0 здесь зависит от характерных пространственных масштабов экспериментальной установки. Мы в своих расчетах выбирали $v_0 = 5\text{мкс}$.

При дальнейшем повышении температуры этот эффект усиливается. При $T = 4500\text{K}$ характерное время самой медленной реакции составляет $\sim 100\text{мкс}$, а при $T = 6750\text{K}$ — уже $\sim 4\text{мкс}$. Для этих температур мы брали $v_0 = 1\text{мкс}$ и $v_0 = 0.2\text{мкс}$ соответственно.

Поведение концентраций при $T = 2000\text{K}$ представлено на рис.4. На нем приведены концентрации 5 важнейших компонент. Концентрации остальных компонент не превышают 3% от полной концентрации смеси и на графике не показаны (хотя отбрасывать их нельзя, так как реакции с их участием играют существенную роль в образовании основных компонент). Видно, что исходные компоненты O_2 и H_2 монотонно убывают. Основной конечный продукт H_2O монотонно нарастает, а концентрации атомов O и H сначала возрастают, достигают максимума, затем убывают. Отчетливо наблюдается выход на стационар за время $\sim 5\text{мкс}$, хотя полное равновесие при этой температуре устанавливается за $\sim 300\text{с}$.

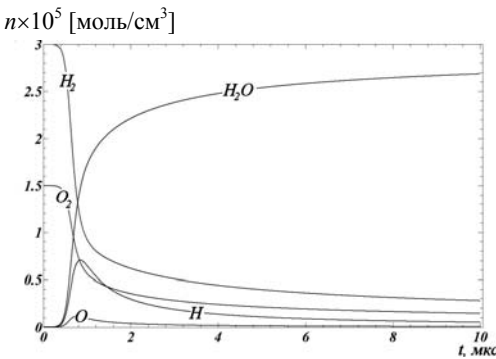


Рис.4. Поведение концентраций при $T=2000\text{K}$. Названия компонент указаны на кривых.

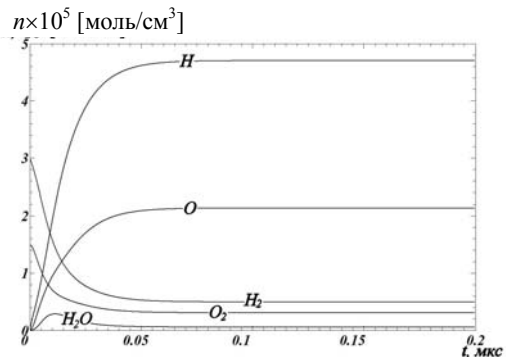


Рис.5. Поведение концентраций при $T=6750\text{K}$. Обозначения — см. рис.2.

При высокой температуре $T = 6750\text{K}$ (см. рис.5) основными оказываются те же вещества, но поведение их концентраций иное. Исходные компоненты O_2 и H_2 по-прежнему монотонно убывают. Однако теперь концентрации O и H монотонно возрастают, а концентрация H_2O сначала возрастает, а затем убывает. Видимый стационар устанавливается за $\sim 0.05\text{мкс}$, хотя время самой медленной реакции составляет $\sim 4\text{мкс}$.

5.2. Точность расчетов. Основным средством контроля точности являются расчеты на последовательности сгущающихся сеток [11]. При этом выбирается некоторое начальное число интервалов N_0 и проводится расчет с равномерным шагом $\tau = v_0/N_0$, если в качестве аргумента выбрано время. Затем сетка сгущается вдвое, расчет проводится заново и сравнивается с предыдущим. Такие сгущения повторяются до тех пор, пока не будет достигнута необходимая точность.

Если в качестве аргумента выбрана длина дуги, то произвольно выбирается шаг h по этой переменной. Расчет задачи Коши ведется до тех пор, пока переменная $n_0 \equiv t$ не превысит требуемое значение v_0 . Фиксируют номер последнего узла N_0 . Затем уменьшают h вдвое и повторяют расчет.

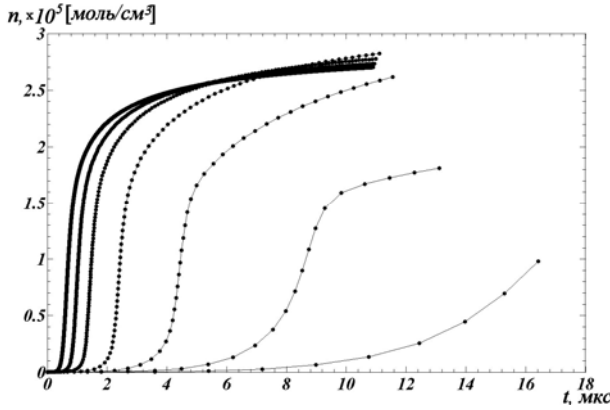


Рис.6. Расчет концентраций H_2O при $T = 2000K$ с $N = 10, 20, 40$ и т.д. ● – расчетные точки.

Контроль по профилям. На рис.6 представлены зависимости от времени концентрации H_2O на разных сетках при $T = 2000K$. Видно, что на самых грубых сетках эти профили заметно отличаются. В частности, первая кривая (самая грубая сетка) сильно отличается от второй по скорости образования компоненты. Но при дальнейшем сгущении видна сходимость профилей к некоторой предельной функции. Поскольку решение задачи Коши (22) является бесконечно дифференцируемым, а аппроксимация схемы (25) на трижды непрерывно дифференцируемых решениях строго доказывается, то из фундаментальных теорем [12] следует, что эта предельная функция является решением исходной задачи Коши.

Однако это лишь иллюстрирует сам факт сходимости, но не дает количественных оценок фактической точности и не позволяет подтвердить теоретический порядок сходимости. Визуального контроля сходимости по профилям недостаточно и по другим причинам, о которых будет сказано далее.

Точность по Ричардсону. Этот метод имеет хорошее теоретическое обоснование. Сравним профили некоторой j -й концентрации на двух соседних сетках. Узлы грубой сетки совпадают с четными узлами подробной сетки. Беря разности σ_j значений в совпадающих узлах, найдем асимптотически точную оценку погрешности решения в этом узле подробной сетки

$$\Delta_j = \sigma_j / (2^p - 1), \tag{32}$$

где p – порядок точности схемы. Это позволяет вычислить для каждой концентрации ошибку ε_j в норме C по всему профилю. Для общей характеристики относительной погрешности бралось некоторое усреднение этой ошибки по всем концентрациям

$$\varepsilon = v^{-1} \sqrt{\sum_{j=1}^J \varepsilon_j^2 / J}. \tag{33}$$

Контроль точности удобно проводить по графику зависимости ε от N , выполненному в двойном логарифмическом масштабе. Пример такого расчета для $T = 2000\text{K}$ по схемам (23) и (25) приведен на рис.7. Видно, что при достаточно больших N эти графики являются прямыми линиями с наклонами 1 и 2, что соответствует порядку аппроксимации этих схем. Эти участки кривых погрешности будем называть регулярными. На них выполнены условия применимости метода Ричардсона, так что на регулярных участках полученные оценки погрешности достоверны. Поэтому данный метод контроля является наиболее важным.

Начальные участки кривых погрешности являются нерегулярными. На них метод Ричардсона неприменим, так что использовать их для вычисления погрешности нельзя. Заметим, что у схемы (23) начальный участок сравнительно короткий, а у схемы (25) он много длиннее. Видно, что надо производить достаточно много сгущений сеток, чтобы надежно убедиться в выходе на регулярный участок.

Для практики вполне достаточно относительной точности 10^{-3} (0.1%). По схеме (23) такая точность достигается при $N \approx 2500$, а по схеме (25) – при $N \approx 1200$. Поэтому при такой низкой точности схема (25) не дает существенных преимуществ. Однако для расчетов с более высокой точностью она позволяет обойтись гораздо менее подробными сетками, чем схема (23), то есть является более экономичной.

Контроль по балансам. Дополнительным средством контроля точности служит величина относительного дисбаланса D . Определим ее как среднее из дисбалансов каждого элемента, отнесенных к полному числу атомов данного элемента.

На графике погрешности (рис.7) показана величина относительного дисбаланса схемы (25) в норме S . Видно, что на регулярном участке она похожа на ричардсоновскую оценку погрешности, хотя количественно от нее отличается (примерно на порядок). На нерегулярном участке поведение дисбаланса несколько иное, но и ричардсоновские оценки на этом участке нельзя считать достоверными. Таким образом, дисбаланс можно использовать для оценок точности, хотя строго теоретического обоснования такого способа не существует.

Оценка по балансу имеет одно преимущество. Ричардсоновская оценка погрешности вычисляется по парам сеток, поэтому для первой сетки она не определена. Баланс же вычисляется на каждой сетке, так что он определен для всех сеток, включая первую.

Ложная сходимость. Описанные выше примеры контроля точности относились к умеренной температуре $T = 2000\text{K}$. При повышении температуры могут возникать различные осложнения, связанные с сильной нелинейностью задач химической кинетики.

Задача Коши для исходной системы (22) имеет единственное решение. Однако у алгебраических систем (24) решение может оказаться неединственным. На каждом шаге по времени может существовать несколько таких решений, далеко отстоящих друг от друга. По-видимому, ложные алгебраические решения сходятся к решению задачи Коши, соответствующему некоторым другим начальным данным. Это означает, что они химически бессмысленны.

Произведем расчет при $T = 6750\text{K}$ для большого промежутка времени $\nu_0 = 25\text{ мкс}$ (напомним, что время выхода на стационар для этой температуры составляет $\sim 0.05\text{ мкс}$). Таким образом, шаги начальных сеток оказываются весьма большими. График погрешности для схемы (25) при этих условиях приведен на рис.8. Видно, что регулярный уча-

сток начинается с $N \approx 2000$, а нерегулярный участок по существу состоит из нескольких различных отрезков. Каждый из этих отрезков соответствует сходимости к некоторому ложному решению. Заметим, что такие кривые почти невозможно анализировать автоматически. Однако они легко анализируются визуально. Поэтому подобные расчеты рекомендуется проводить в интерактивном режиме с выводом графиков на экран.

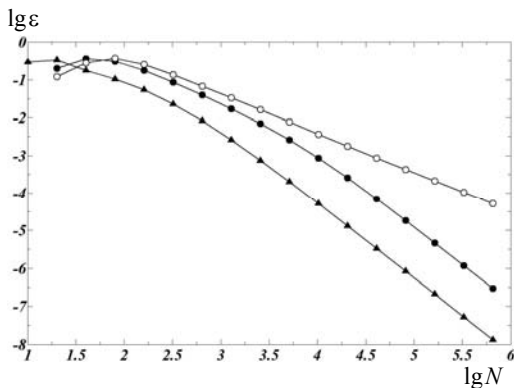


Рис.7. Расчет системы реакций со сгущением сеток; ● и ▲ – приведенная погрешность (31) и дисбаланс в схеме (25), ○ – приведенная погрешность (31) в схеме (23).

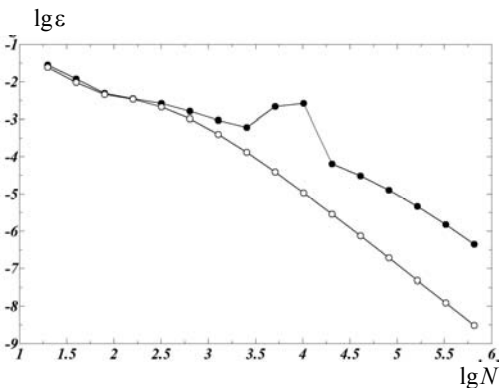


Рис.8. Погрешности (32) при $T=6750\text{K}$; ○ – расчет по схеме (25) с $\nu_0=0.2$, ● – расчет по той же схеме с $\nu_0=25$.

Положение существенно улучшается при разумном выборе масштабов. Возьмем при той же температуре расчет для промежутка $\nu_0 = 0.2$ мкс. Погрешность этого расчета для той же схемы также приведена на рис.8. На этой кривой отсутствуют перескоки к другим решениям, и она ведет себя аналогично кривым на рис.7. Таким образом, разумный выбор масштабов позволяет избежать ложной сходимости.

Сравним схемы (23) и (25) с другими известными схемами. Предлагавшиеся ранее явные схемы вообще не позволяют считать подобные задачи: счет разваливается на первых же шагах из-за переполнения. Неявные схемы требуют нахождения матрицы Якоби. Ее точная запись резко повышает трудоемкость, а разностная требует повышенной разрядности. В итоге неявные схемы оказываются сложными и трудоемкими. Вдобавок они менее надежны; например, начальные концентрации нельзя задавать нулями, а нужно вводить малые числа и т.п.

5.3. Выбор констант реакции. Расчеты горения той же смеси при $T = 2000\text{K}$ и обычных химических формулах констант реакций (1) с параметрами из [1–5] производились в [13]. Там концентрации выходили на стационарные значения за 0.1 мкс. Однако в нашем расчете при определении констант реакций по формулам (19), (20) с параметрами из табл.2 смесь сгорает за ~ 5 мкс, то есть в 50 раз медленнее!

Причина в том, что константы [1–5] у ряда реакций содержали высокие степени температуры, вплоть до $T^{2.7}$. Это приводило к неправомерному увеличению скорости соответствующих реакций. Отсюда видно, что пользоваться формулами типа (1) недопустимо. Следует всегда использовать только формулы (19), (20). При этом энергии реакций следует находить строго по энергетическим балансам химических реакций, а константы C подбирать для наилучшего описания контрольных химических экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ибрагимова Л.Б., Смехов Г.Д., Шаталов О.П.* Сравнительный анализ скоростей химических реакций, описывающих горение водородо-кислородных смесей // Физико-химическая кинетика в газовой динамике, 2009, т.8, с.1-25. www.chemphys.edu.ru/pdf/2009-06-29-01.pdf;
Ibragimova L.B., Smekhov G.D., Shatalov O.P. Sravnitel'nyi analiz skorostei khimicheskikh reaktsii, opisuyaiushchikh gorenje vodorodno-kislorodnykh smesei // Fiziko-khimicheskaja kinetika v gasovoi plazme, 2009, t.8, s.1-25.
2. *Mass U., Warnatz J.* Ignition Processes in Hydrogen-Oxygen Mixtures // Combustion and Flame, 1988, v.74, p.53-69.
3. NIST Chemical kinetics database. Standard reference database 17-2Q98. 1998. – NIST. Gaithersburg. MD. USA. <http://kinetics.nist.gov/kinetics/>
4. *Smith G.P., Golden D.M., Frenklach M., et al.* Berkeley University of California, Gas Research Institute, GRI-Mech 3.0. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
5. *Хьюбер К.-П., Герцберг Г.* Константы двухатомных молекул. В двух частях. – М.: Мир, 1984; *Huber K.P., Herzberg G.* Molecular spectra and Molecular structure IV. Constants of Diatomic Molecules / National Research Council of Canada; Van Nostrand Reinhold Company. – New York; Cincinnati; Atlanta; Dallas; San Francisco; London; Toronto; Melbourne, 1979.
6. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика, изд. 6-е. – М.: Физматлит, 2004, 800 с.;
Landau L.D., Lifshitz E.M. Quantum Mechanics (Non-relativistic theory). Third edition / Butterworth-Heinemann. – Oxford, 1981.
7. *Гольдин В.Я., Калиткин Н.Н.* Нахождение знакопостоянных решений обыкновенных дифференциальных уравнений // Ж. вычисл. матем. и матем. физ., 1966, т.6, № 1, с.162-163;
Gol'din V.Ia., Kalitkin N.N. Finding the solutions of constant sign of ordinary differential equations // USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics, 1966, v.6, № 1, p.228-230.
8. *Шалашилин В.И., Кузнецов Е.Б.* Метод продолжения решения по параметру и наилучшая параметризация. – М.: Эдиториал УРСС, 1999, 224 с.;
Shalashilin V.I., Kuznecov E.B. Metod prodolzheniia resheniia po parametru i nailuchshaia parametrizaciia. Editorial URSS, 1999, 224 s.
9. *Калиткин Н.Н., Пошивайло И.П.* Гарантированная точность при решении задачи Коши методом длины дуги // Доклады Академии наук, 2013, т.452, № 5, с.499-502;
Kalitkin N.N., Poshivaylo I.P. Guaranteed accuracy for the Cauchy Problem solved using the arc length method // Doklady Mathematics, 2013, v.88, № 2, p. 601-604.
10. *Калиткин Н.Н., Пошивайло И.П.* Решение задачи Коши для жестких систем с гарантированной точностью методом длины дуги // Математическое моделирование, 2014, т.26, № 7, с.3-18;
Kalitkin N.N., Poshvailo I.P. Reshenie zadachi Koshi dlia zhestkikh sistem s garantirovannoi tochnost'iu metodom dliny dugi // Matematicheskoe modelir., 2014, t.26, № 7, s.3-18.
11. *Калиткин Н.Н., Альшин А.Б., Альшина Е.А., Рогов Б.В.* Вычисления на квазиравномерных сетках. – М.: Физматлит, 2005, 224 с.;
Kalitkin N.N., A.B. Alshin, E.A. Alshina, B.V. Rogov. Vychisleniia na kvaziravnomernykh setkah. Fizmatlit, 2005, 224 s.
12. *Рябенский В.С., Филлипов А.Ф.* Об устойчивости разностных уравнений. – М.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1956, 172 с.;
Riaben'kii V.S., Fillipov A.F. Ob ustoichivosti raznostnykh uravnenii. – М.: Gosudarstvennoe izd-vo tekhniko-teoretichskoi literatury, 1956, 172 s.
13. *Синько Е.Г.* Эффективные численные методы решений задач химической кинетики: Дипломная работа: 05.13.18. – М.: 2011, 23 с.;
Sinko E.G. Effektivnye chislennye metody reshenii zadach khimicheskoi kinetiki: Diplomnaia rabota: 05.13.18. – Moskva, 2011, 23 s.

Поступила в редакцию 21.10.2014.
Окончательный вариант 21.12.2015.