

УДК 517.958, 544.4

© *М. Н. Назаров*

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРЕТИКО-ВЕРОЯТНОСТНОГО ПОДХОДА ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ СИСТЕМ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

В работе рассматривается модель химической кинетики, для которой вывод уравнений не опирается на закон действующих масс, а строится на основе таких принципов, как геометрическая вероятность, а также совместная вероятность для двух событий. Для этой модели строится обобщение на случай реакции-диффузии в гетерогенной среде, а также учитывается конвекционный и диффузионный перенос тепловой энергии. Построение данного обобщения проводится по альтернативной методике на основе систем обыкновенных дифференциальных уравнений и без перехода к частным производным. По своему описанию этот подход близок к методу конечных объемов, но в отличие от него для описания диффузии применяются статистические упрощения и принцип геометрической вероятности. Подобный альтернативный вариант позволяет значительно упростить численную реализацию итоговой модели, а также упростить ее качественный анализ методами теории динамических систем. Помимо этого, также значительно повышается эффективность параллельной реализации численного метода для итоговой модели. Дополнительно к этому мы также рассмотрим приложение модели для описания эталонного примера кинетики с квазипериодическим режимом, а также рассмотрим алгоритм перевода стандартных моделей с размерными кинетическими константами к ее формализму.

Ключевые слова: химическая кинетика, катализ, конвекция, диффузия, динамические системы.

Введение

Для описания химической кинетики наиболее часто используются модели на основе дифференциальных уравнений с размерными кинетическими константами (см. примеры в [1, 2]). При этом эти модели также используются в качестве базовых для задания реакционно-диффузионных систем на основе уравнений вида $\partial u_i / \partial t = D \cdot \nabla^2 u_i + f$ (подробнее см. в [3]). Следует отметить, что данный подход является наиболее простым с точки зрения формализации, но далеко не самым оптимальным на практике. Основным недостатком моделей с размерными константами является их недостаточная физическая строгость. Дополнительно к этому различие в размерностях кинетических констант для систем с большим числом реакций существенно усложняет сравнительный анализ кинетики. Главными недостатками моделей реакции-диффузии на основе частных производных являются сложность получения численного решения и сложность качественного анализа модели методами теории динамических систем.

В рамках работы [4] была предложена модель химической кинетики, которая ориентирована на максимально полное и физически строгое описание кинетики. Для достижения этой цели модель строилась исключительно для систем элементарных реакций. В свою очередь, для построения более строгой модели для элементарных реакций в [4] были использованы методы теории вероятности, такие как вероятность сложного события и принцип геометрической вероятности. Впоследствии в рамках работы [5] эта модель была доработана, а также рассмотрен способ организации с ее помощью автоматизированного анализа элементарных реакций.

Для описания систем реакции-диффузии в рамках [6] был предложен специальный метод, который позволяет моделировать такие системы с помощью обыкновенных дифференциальных уравнений, без перехода к частным производным. В качестве базовых принципов данный метод использует геометрическую вероятность, а также специальную схему для стабилизации расчетов и компенсации переполнения ячеек пространства. Впоследствии этот метод был обобщен также на случай конвекции и диффузии тепла в статье [7] и дополнительно к этому была проведена оценка точности метода в работе [8].

В рамках данной работы мы проведем доработку модели из [7] с учетом последней версии методики из [8], используя в качестве основы новую базовую модель химической кинетики из [5]. Для полученной модели мы также рассмотрим конкретные примеры ее приложения для описания и анализа сложных систем химической кинетики.

§ 1. Описание модели химической кинетики

Для описания пространства модели мы воспользуемся формализмом, который будет аналогичен описанию пространства из работы [7]. Пространством модели будет параллелепипед объема $V = h \cdot l \cdot w$ с согласованными длинами сторон $h = a \cdot H(a)$, $l = a \cdot L(a)$, $w = a \cdot W(a)$. В точности по аналогии с моделью из [7] данное пространство однозначно может быть разбито на кубические ячейки объема a^3 . Для работы с этими ячейками мы воспользуемся нотацией:

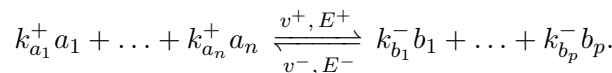
- (1) $d \in \{\uparrow, \downarrow, \rightarrow, \leftarrow, \odot, \otimes\}$ — направление диффузии;
- (2) \bar{d} — противоположное направление для d ;
- (3) $d(z, x, y)$ — соседняя ячейка с (z, x, y) по направлению d .

Для применения схемы из работы [8] требуется ввести контрольное время t_r и $r_p(t_r)$ — максимальные радиусы миграции для молекул p за контрольное время. Используя описание для броуновского движения, можно оценить такой радиус в первом приближении, как $r_p(t_r) = \sqrt{2 \cdot D_p \cdot t_r}$ (при $t_r \rightarrow 0$), где D_p — это коэффициент диффузии. Максимальный радиус r_p мы обозначим как $\Delta l = \max_p r_p$. Поскольку в модели допускается изменение температуры в ячейках, то коэффициент D_p будет функцией, зависящей от температуры:

$$D_p(T) = \frac{D_p(T_E) \cdot T}{T_E} \cdot \frac{\mu_p(T_E)}{\mu_p(T)}.$$

В этом выражении T_E — это эталонная температура, для которой все рассматриваемые вещества находятся в жидком агрегатном состоянии, а $\mu_p(T)$ — динамическая вязкость вещества.

В точности по аналогии с моделью из статьи [7] мы будем обозначать множество всех реакций исследуемой реакционной системы как \mathcal{R} , где отдельная реакция $r \in \mathcal{R}$ имеет вид



Множество субстратов реакции r мы обозначаем как $A(r) = \{a_1, \dots, a_{n(r)}\}$, а множество продуктов — как $B(r) = \{b_1, \dots, b_{p(r)}\}$. При этом множество всех молекул реакционной системы мы по аналогии с моделью из [7] разобьем на два подмножества: независимых реагентов S и промежуточных продуктов I . В свою очередь, переменными в обобщенной модели будут следующие:

- численности $N_p^{(z,x,y)}(t)$ молекул, равномерно размешанных в ячейке (z, x, y) в момент t ;
- численности $\hat{N}_p^{(z,x,y)}(t)$ молекул, поступивших в граничные области ячейки в момент t ;
- температура $T^{(z,x,y)}(t)$ в ячейке в момент времени t .

Динамику обобщенной модели мы будем описывать¹ с помощью следующей системы уравнений:

$$\frac{dN_p^{(z,x,y)}}{dt} = F_p^{(z,x,y)} + \text{Dif}_{p(-)}^{(z,x,y)} + \beta_p \cdot \hat{N}_p^{(z,x,y)}, \quad \frac{d\hat{N}_p^{(z,x,y)}}{dt} = \mathcal{F}_p^{(z,x,y)} + \text{Dif}_{p(+)}^{(z,x,y)} - \beta_p \cdot \hat{N}_p^{(z,x,y)}, \quad (1)$$

$$\frac{dT^{(z,x,y)}}{dt} = \text{Reac}_T^{(z,x,y)} + \text{Con}_T^{(z,x,y)} + \text{Dif}_T^{(z,x,y)}. \quad (2)$$

¹Подробное описание всех величин из системы (1)–(2) см. в работах [7, 8].

Обозначим число реакций r , протекающих параллельно в единицу времени между размещенными реагентами $N_p^{(z,x,y)}(t)$, как $\omega_r^+(z, x, y)$, а число обратных для них реакций — как $\omega_r^-(z, x, y)$. Для молекул в граничных областях $\hat{N}_p^{(z,x,y)}(t)$ будем использовать аналогичные обозначения $\hat{\omega}_r^+(z, x, y)$ и $\hat{\omega}_r^-(z, x, y)$. С учетом использованной нами нотации мы можем записать следующие выражения для прироста и потери молекул $N_p^{(z,x,y)}$ в ходе химических реакций:

$$F_p^{(z,x,y)} = \sum_{\substack{r \in \mathcal{R}: \\ p \in A(r)}} k_p^+(r) \cdot \omega_r^-(z, x, y) + \sum_{\substack{r \in \mathcal{R}: \\ p \in B(r)}} k_p^-(r) \cdot \omega_r^+(z, x, y) - \\ - \sum_{\substack{r \in \mathcal{R}: \\ p \in A(r)}} k_p^+(r) \cdot \omega_r^+(z, x, y) - \sum_{\substack{r \in \mathcal{R}: \\ p \in B(r)}} k_p^-(r) \cdot \omega_r^-(z, x, y). \quad (3)$$

Полностью аналогично будет выглядеть и выражение для $\mathcal{F}_p^{(z,x,y)}$, за тем лишь исключением, что вместо $\omega_r^+(z, x, y)$ и $\omega_r^-(z, x, y)$ будут использованы $\hat{\omega}_r^+(z, x, y)$ и $\hat{\omega}_r^-(z, x, y)$. Найти эти величины можно с помощью следующих² формул:

$$\omega_r^+(z, x, y) = v^+(r) \cdot e^{-\frac{E^+(r)}{R \cdot T}} \cdot \prod_{j=1}^{n(r)} \left(\frac{N_{a_j}^{(z,x,y)}}{a^3 \cdot \rho_{a_j}^N(T)} \right)^{k_{a_j}^+(r)} \cdot \min_j \left(\frac{N_{a_j}^{(z,x,y)}}{k_{a_j}} \right), \quad (4)$$

$$\omega_r^-(z, x, y) = v^-(r) \cdot e^{-\frac{E^-(r)}{R \cdot T}} \cdot \prod_{j=1}^{p(r)} \left(\frac{N_{b_j}^{(z,x,y)}}{a^3 \cdot \rho_{b_j}^N(T)} \right)^{k_{b_j}^-(r)} \cdot \min_j \left(\frac{N_{b_j}^{(z,x,y)}}{k_{b_j}} \right). \quad (5)$$

Данное выражение составлено с помощью элементарных соображений теории вероятности:

- 1) $\prod_{j=1}^{n(r)} \left(\frac{N_p^{(z,x,y)}}{a^3 \cdot \rho_p^N(T)} \right)^{k_p(r)}$ — оценка вероятности столкновения реагентов;
- 2) $\exp \frac{-E(r)}{R \cdot T}$ — оценка вероятности инициации реакции при столкновении реагентов;
- 3) $\min_j \left(\frac{N_p^{(z,x,y)}}{k_p} \right)$ — максимально возможное число реакций в единицу времени;
- 4) $v(r)$ — элементарная скорость реакции (при условии, что она уже инициирована).

Если ввести суммарную теплоемкость ячейки $C^{(z,x,y)}$, то можно составить следующее выражение для вычисления величины изменения температуры в ходе реакций $\text{Reac}_T^{(z,x,y)}$:

$$\text{Reac}_T^{(z,x,y)} = \frac{1}{C^{(z,x,y)}} \sum_{r \in R} (E_r^- - E_r^+) (\omega_r^+(z, x, y) - \omega_r^-(z, x, y)). \quad (6)$$

Поскольку в модели учитываются все возможные промежуточные продукты $i \in I$, которые могут возникать в реакционной системе, то теплоемкость C отдельной ячейки (z, x, y) может быть вычислена³ по аддитивному закону:

$$C^{(z,x,y)} = \sum_{s \in S} c_s^N(T) \cdot N_s^{(z,x,y)} + \sum_{i \in I} c_i^N(T) \cdot N_i^{(z,x,y)}. \quad (7)$$

Для подсчета баланса диффузии молекул p в отдельной ячейке (z, x, y) нужно учесть потоки по всем допустимым направлениям диффузии:

$$\text{Dif}_{p(+)}^{(z,x,y)} = \sum_d \xi \left(\text{Emig}_{p,\bar{d}}^{d(z,x,y)} - \text{Emig}_{p,d}^{(z,x,y)} \right), \quad (8)$$

$$\text{Dif}_{p(-)}^{(z,x,y)} = \sum_d \mu \left(\text{Emig}_{p,\bar{d}}^{d(z,x,y)} - \text{Emig}_{p,d}^{(z,x,y)} \right). \quad (9)$$

²Для $\hat{\omega}_r^+$ и $\hat{\omega}_r^-$ потребуется заменить N_p на \hat{N}_p , а объем ячейки a^3 на объем граничной зоны $a^3 - (a - 2\Delta l)^3$.

³В формуле (7) $c_p^N(T)$ — это молекулярные теплоемкости как функции от температуры T . Молекулярную теплоемкость можно выразить через молярную как $c_p^N(T) = c_p^V(T) N_A$, где N_A — это число Авогадро.

В формулах (8) и (9) функции $\xi(x) = \sigma(x) \cdot x$ и $\mu(x) = \sigma(-x) \cdot x$ задаются либо с помощью функции Хевисайда $\sigma(x)$, либо через сигмоиду $\sigma^c(x) = 1/(1 + e^{-x/c})$ при $c \rightarrow 0$ и $c > 0$.

Поток $\text{Emig}_{p,d}^{(z,x,y)}(t)$ молекул p из ячейки (z, x, y) по направлению d может быть вычислен с помощью следующей формулы (вывод формулы см. в работе [6]):

$$\text{Emig}_{p,d}^{(z,x,y)} = \frac{3 \cdot N_p^{(z,x,y)} \cdot r_p}{16 \cdot t_r \cdot a} + \frac{\Delta_{(z,x,y)}^{d,p} \cdot \rho_p^N(T)}{M_{(z,x,y)}^d \cdot t_r}. \tag{10}$$

Величина $M_{(z,x,y)}^d$ в формуле (10) равна числу различных типов молекул, которые в момент времени t расположены в одной из двух ячеек: либо в (z, x, y) , либо в соседней ячейке $d(z, x, y)$:

$$M_{(z,x,y)}^d = \begin{cases} 1, & \text{если } N_i^{(z,x,y)} = N_i^{d(z,x,y)} = 0 \ (\forall i); \\ \left| \left\{ i \mid N_i^{(z,x,y)} > 0 \vee N_i^{d(z,x,y)} > 0 \right\} \right|, & \text{в противном случае.} \end{cases}$$

В модели предполагается, что обмен веществом происходит между граничными областями ячеек, чей линейный размер равен Δl . Для оценки диффузии тепла $\text{Dif}_T^{(z,x,y)}$ мы воспользуемся интегральной формой закона теплопроводности Фурье (вывод см. в работе [7]):

$$\text{Dif}_T^{(z,x,y)} = \frac{a^2 \cdot \chi^{(z,x,y)}}{\Delta l \cdot C^{(z,x,y)}} \cdot \sum_d \chi^{d(z,x,y)} \frac{T^{d(z,x,y)} - T^{(z,x,y)}}{\chi^{d(z,x,y)} + \chi^{(z,x,y)}}. \tag{11}$$

В уравнении (11) величина $C^{(z,x,y)}$ — это теплоемкость ячейки (z, x, y) , а коэффициент $\chi^{(z,x,y)}$ задает среднюю теплопроводность ячейки (z, x, y) , и его можно примерно оценить, используя формулу взвешенного усреднения, как

$$\chi^{(z,x,y)} = \frac{\sum_p \chi_p(T) \cdot N_p^{(z,x,y)} / \rho_p(T)}{\sum_p N_p^{(z,x,y)} / \rho_p(T)}. \tag{12}$$

В формуле (12) коэффициенты $\chi_p(T)$ — это коэффициенты теплопроводности для данных веществ, которые полагаются известными функциональными зависимостями от температуры.

Выражение для конвекции тепла можно получить с помощью коэффициентов Emig , которые дают оценку балансу диффузии вещества (подробный вывод см. в работе [7]):

$$\text{Con}_T^{(z,x,y)} = \frac{1}{C^{(z,x,y)}} \cdot \sum_m c_m^N \cdot \sum_d \left(T^{d(z,x,y)} - T^{(z,x,y)} \right) \cdot \left(\text{Emig}_{m,\bar{d}}^{d(z,x,y)} - \text{Emig}_{m,d}^{(z,x,y)} \right). \tag{13}$$

Коэффициент $\Delta_{(z,x,y)}^{d,p}$ в формуле (10) дает оценку относительной заполненности граничных областей ячеек (z, x, y) и $d(z, x, y)$ молекулами p отдельно от остальных типов молекул:

$$\Delta_{(z,x,y)}^{d,i} = \frac{\Delta_{(z,x,y)}^d \cdot \hat{N}_i^{(z,x,y)}}{\sum_{\hat{N}_p > 0} \hat{N}_p^{(z,x,y)}}. \tag{14}$$

Коэффициент $\Delta_{(z,x,y)}^d$ в формуле (14) вводится⁴ для определения общей заполненности граничных областей ячеек (z, x, y) и $d(z, x, y)$ сверх допустимого значения $(\Delta l \cdot a^2)$:

$$\Delta_{(z,x,y)}^d = \xi \left(\max \left\{ L_{(z,x,y)}^d, L_{d(z,x,y)}^{\bar{d}} \right\} - \Delta l \cdot a^2 \right) \cdot \text{sign} \left(L_{(z,x,y)}^d - L_{d(z,x,y)}^{\bar{d}} \right). \tag{15}$$

⁴В качестве sign используется либо функция знака, либо приближенная к ней $\text{sign}_c(x) = (2/\pi) \cdot \arctan(x/c)$.

Замечание 1. Отметим, что коэффициент $\Delta_{(z,x,y)}^d$ вводится для стабилизации предсказаний модели при жестких условиях: большие коэффициенты диффузии, активное выделение тепла в ходе реакций и так далее. В большинстве случаев коэффициент $\Delta_{(z,x,y)}^d$ можно принудительно полагать равным нулю, фактически исключая второе слагаемое из уравнения (10).

Величина $L_{(z,x,y)}^d$ из формулы (15) задает объем, который должны были бы занимать молекулы в граничной области ячейки (z, x, y) после осуществления обмена с соседней ячейкой по направлению d :

$$L_{(z,x,y)}^d = V_L^{(z,x,y)} - \delta V_L^{(z,x,y)} + \delta V_L^{d(z,x,y)}. \quad (16)$$

Величина $V_L^{(z,x,y)}$ из (16) — это текущая⁵ заполненность граничной области ячейки (z, x, y) :

$$V_L^{(z,x,y)} = \sum_p \hat{\mathcal{N}}_p^{(z,x,y)} / (\rho_p(T) \cdot k(z, x, y)). \quad (17)$$

Величина $\delta V_L^{(z,x,y)}(t)$ — это потенциальный общий прирост объема молекул из граничной зоны:

$$\delta V_L^{(z,x,y)} = \delta V_F^{(z,x,y)}(t) + \delta V_M^{(z,x,y)}(t). \quad (18)$$

Слагаемое δV_F отвечает за прирост объема в результате реакций в граничной зоне:

$$\delta V_F^{(z,x,y)} = \sum_p \mathcal{F}_p^{(z,x,y)} / (\rho_p(T) \cdot k(z, x, y)). \quad (19)$$

Второе слагаемое $\delta V_M^{(z,x,y)}(t)$ в формуле (18) отвечает за прирост объема в результате обмена молекулами с граничной зоной соседней ячейки $d(z, x, y)$:

$$\delta V_M^{(z,x,y)}(t) = \sum_p \frac{3}{16} \cdot N_p^{(z,x,y)} \cdot \frac{r_p}{a \cdot \rho_p(T)}. \quad (20)$$

Для оценки параметра β_p в уравнениях (1) и (2) мы вводим упрощающее положение, что размещенными будут считаться молекулы, которые сместились на расстояние $a/2$ в рамках ячейки. Используя уравнение связи $r = \sqrt{2Dt_{sp}}$, мы получаем оценку для времени $t_{sp} = a^2/(4D)$. Пусть для определенности за это время растворится $(1 - c)$ процентов от исходных $\hat{\mathcal{N}}_i(0)$, где $0 < c \ll 1$. Рассматривая случай одной лишь внутренней диффузии в рамках отдельной ячейки, мы можем записать следующее выражение для численностей $\hat{\mathcal{N}}_p(t)$:

$$\hat{\mathcal{N}}_p(t) = \hat{\mathcal{N}}_p(0) \cdot e^{-\beta_p t}.$$

Подставляя в эту формулу наши данные $\hat{\mathcal{N}}_p(t_{sp}) = (1 - c) \cdot \hat{\mathcal{N}}_p(0)$ и $t_{sp} = a^2/(4D)$, мы получаем в результате оценку для параметра β_p :

$$\beta_p = \frac{4D}{a^2} \log(c^{-1}) = \log\left(c^{-\frac{4D}{a^2}}\right). \quad (21)$$

§ 2. Примеры использования модели

На практике среди всех существующих моделей химической кинетики чаще всего используются модели с размерными константами (см. примеры в [1,2]). Мы рассмотрим связь модели (1)–(20) и модели с размерными константами на основе двух примеров элементарных реакций.

⁵ $k(z, x, y)$ — это число граничных зон у ячейки (z, x, y) .

Пример 1. Рассмотрим необратимую реакцию превращения $B \rightarrow C$ при $T = \text{const}$. Если в качестве переменных используются молярные концентрации $[p](t) = \nu_p(t)/V$, то мы можем записать следующее уравнение модели с размерной константой k для данной идеализированной реакции:

$$\frac{d[C]}{dt} = k \cdot [B] \cdot e^{\left(-\frac{E^+}{R \cdot T}\right)}, \quad [k] = \left[\frac{1}{\text{sec}}\right].$$

Пользуясь тем, что численность молекул равна $N_C(t) = \nu_C(t) \cdot N_A = [C](t) \cdot N_A \cdot V$, и обозначив молярную плотность вещества B за ρ_B^ν , мы можем записать в соответствии с моделью (1)–(20) следующее уравнение для данной реакции (полагаем $H = L = W = 1$):

$$\frac{d[C]}{dt} = v^+ \cdot \frac{[B]^2}{\rho_B^\nu} \cdot e^{\left(-\frac{E^+}{R \cdot T}\right)}.$$

В результате мы получаем следующее уравнение связи для константы k и скорости v^+ :

$$v^+ = k \cdot \rho_B^\nu / [B].$$

По определению кинетическая постоянная k вводится для случая единичных молярных концентраций реагентов ($[B] = 1$). В результате мы получаем соотношение $v^+ = k \cdot \rho_B^\nu$.

Конкретная реакция, которая будет близка к идеализированной схеме примера 1, — это реакция диссоциации пероксида водорода $H_2O_2 \rightarrow 2OH$ при условии протекания реакции в газовой фазе. Данные о размерной константе ($k = 10^{13}$ 1/с) для этой реакции приведены в [2, с. 139]. Плотность пероксида водорода для жидкой фазы: $\rho_{H_2O_2} = 1.44 \cdot 10^{-9}$ г/м³, а молекулярная масса равна соответственно $M_{H_2O_2} = 34.01$ г/моль.

$$H_2O_2 \rightarrow 2OH : \quad v^+ \approx \frac{k \cdot \rho_{H_2O_2}}{M_{H_2O_2}} \approx 4.223 \cdot 10^2 \frac{1}{c}.$$

Пример 2. Рассмотрим необратимую реакцию синтеза $B + C \rightarrow D$ для изотермического приближения $T = \text{const}$. Если в качестве переменных используются молярные концентрации, то мы можем записать следующие уравнения для модели с размерными константами k :

$$\frac{d[D]}{dt} = k \cdot [B] \cdot [C] \cdot e^{\left(-\frac{E^+}{R \cdot T}\right)}, \quad [k] = \left[\frac{m^3}{\text{mol} \cdot \text{sec}}\right].$$

Уравнения модели (1)–(20) для данной реакции построим также для случая $H = L = W = 1$:

$$\frac{d[D]}{dt} = v^+ \cdot \left(\frac{[B]}{\rho_B^\nu}\right) \cdot \left(\frac{[C]}{\rho_C^\nu}\right) \cdot e^{\left(-\frac{E^+}{R \cdot T}\right)} \cdot \min([B], [C]).$$

В результате мы получаем уравнение связи для константы k и скорости v^+ вида

$$v^+ = k \cdot \rho_B^\nu \cdot \rho_C^\nu / \min([B], [C]). \tag{22}$$

По определению кинетическая постоянная k вводится для случая единичных молярных концентраций реагентов ($[B] = [C] = 1$). В результате мы получаем соотношение $v^+ = k \cdot \rho_B^\nu \cdot \rho_C^\nu$.

Конкретная реакция, которая будет близка к идеализированной схеме примера 2, — это реакция рекомбинации бугана $C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}$ в газовой фазе. В работе [2] на с. 138 для этой реакции приведены данные о размерной константе $k = 3.5 \cdot 10^{11}$ моль/с, а молекулярная масса этиловой группы C_2H_5 равна $M_{C_2H_5} = 29.05$ г/моль. Учитывая, что плотность этиловой группы C_2H_5 в жидкой фазе может быть примерно оценена как $\rho_{C_2H_5} \approx 0.56 \cdot 10^{-9}$ г/м³, получаем

$$C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow C_4H_{10} : \quad v^+ \approx k \cdot \left(\frac{\rho_{C_2H_5}}{M_{C_2H_5}}\right)^2 \approx 13 \cdot 10^{-10} \frac{1}{c}.$$

Пример 3. Рассмотрим пример идеализированной реакционной системы следующего вида:

№	Схема реакции	v^+	E^+	v^-	E^-
1	$A + C \rightarrow B + D$	200	350	0	300
2	$B + C \rightarrow I_1$	25	250	0	210
3	$B + I_1 \rightarrow 3B$	2000	210	0	200
4	$D + E \rightarrow C + F$	80	300	0	340
5	$B + D \rightarrow I_2 + D$	20	100	0	110
6	$I_2 + F \rightarrow C + F$	2000	110	0	120
7	$C + F \rightarrow I_3$	20	200	0	230
8	$C + I_3 \rightarrow 2B + E$	80	230	0	240

Положим для определенности все плотности $\rho_p = 1$ и теплоемкости $c_p = 1$ для всех веществ, а также зафиксируем $H = L = W = 1$, $V = a^3 = 5100$, $T(0) = 40$, $N_A = N_C = 2000$ и $N_E = 1000$. Кинетические кривые, которые будут получены для данного примера, показаны на рисунке 1.

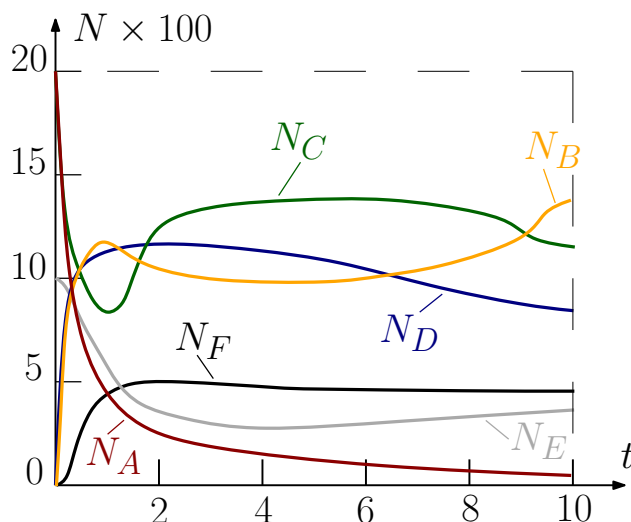


Рис. 1. Пример квазипериодических осцилляций для замкнутой реакционной системы

Важной особенностью рассмотренной реакционной системы является квазипериодический характер в колебаниях численностей N_C и N_B перед выходом на равновесное состояние. Следует отметить, что такое колебание наблюдается несмотря на то, что система является замкнутой и полностью сбалансированной по потреблению и выделению тепловой энергии.

Если мы допустим, что за окраску раствора отвечает максимум концентраций веществ, то, выбрав $H = 1$ и $L = W = 10$, мы получим картину, представленную на рисунке 2 ($D_p = 100$ для всех веществ).

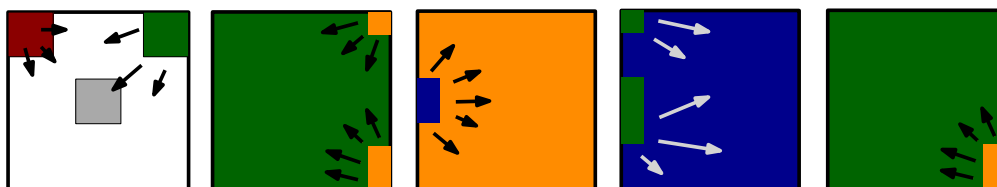


Рис. 2. Смена доминирующей концентрации в растворе

Замечание 2. Главным преимуществом рассмотренного подхода является простота⁶ его численной реализации. Однако использовать подобную модель в задачах, когда требуются точные количественные предсказания, не рекомендуется (оценка точности дана в [8]).

⁶При условии, что нет необходимости учитывать компенсацию переполнения и можно положить $\Delta^d = 0$.

Заключение

Используя модель (1)–(20), можно при желании построить примеры со сложными конфигурациями и диссипативными структурами в пространстве (примеры см. в [9] и [10]). Однако для этого придется допустить обмен вещества с внешней средой, а также сделать коэффициенты диффузии D_p различающимися на порядок для разных веществ. Так, например, если сделать катализаторы малоподвижными, то вокруг их скоплений будут образованы реакционные зоны.

Как это уже было отмечено, основным преимуществом рассмотренной модели (1)–(20) является простота ее численной реализации. Но не менее важно учитывать, что использование системы обыкновенных дифференциальных уравнений вместо системы в частных производных также позволяет проводить качественный анализ динамики методами теории динамических систем. При этом можно рассматривать как общие стационарные состояния системы, так и частные, которые вводятся для отдельной ячейки или группы ячеек. Другим важным преимуществом является простота параллельной реализации модели с потенциальной возможностью распределения вычислений вплоть до уровня отдельных ячеек.

Как вариант, в уравнениях модели вместо численностей N_p можно использовать количество вещества $\nu_p = N_p/N_A$, молярные концентрации $[p] = \nu_p/a^3$, молекулярные концентрации $[p^N] = N_p/a^3$ или объемные доли $[p]_d = \nu_p/(a^3\rho_p^N) = N_p/(a^3\rho_p^N)$. Так, например, если требуется перейти к $\nu_p = N_p/N_A$, то для этого достаточно разделить обе части уравнений (1) на число Авогадро N_A и заменить в остальных уравнениях $N_p = \nu_p \cdot N_A$ и то же самое для численностей \tilde{N}_p .

Также можно построить обобщение модели на случай известного ламинарного потока вещества в рассматриваемом пространстве. Подобное обобщение необходимо для того, чтобы модель была применима для описания динамики химических реакций, в которых происходит перемешивание реагентов с постоянной скоростью. Фактически для этого достаточно преобразовать известное векторное поле, задающее движение вещества, к потокам через границы ячеек.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kenneth A. Chemical kinetics, the study of reaction rates in solution. VCH Publishers, 1991. 496 p.
2. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984. 463 с.
3. Aris R. The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts. Oxford: Clarendon Press, 1975. 444 p.
4. Назаров М.Н. О построении корректной математической модели химической кинетики // Вестник Удмуртского университета. Математика. Механика. Компьютерные науки. 2012. Вып. 3. С. 65–73.
5. Nazarov M.N. New approaches to the analysis of the elementary reactions kinetics // Журн. СФУ. Сер. Матем. и физ. 2014. Т. 7. Вып. 3. С. 373–382.
6. Назаров М.Н. Обобщение усредненных моделей с введением трехмерного пространства // Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. 2011. № 4 (25). С. 110–117.
7. Назаров М.Н. Об альтернативе уравнениям в частных производных при моделировании систем типа реакция-диффузия // Вестник Удмуртского университета. Математика. Механика. Компьютерные науки. 2013. Вып. 2. С. 35–47.
8. Назаров М.Н. Новый подход к моделированию систем реакции-диффузии // Вестник Удмуртского университета. Математика. Механика. Компьютерные науки. 2014. Вып. 4. С. 84–94.
9. Ванаг В.К. Волны и динамические структуры в реакционно-диффузионных системах. Реакция Белоусова–Жаботинского в обращенной микроэмульсии // УФН. 2004. Т. 174. № 9. С. 991–1010.
10. Глызин С.Д., Колесов А.Ю., Розов Н.Х. Релаксационные колебания и диффузионный хаос в реакции Белоусова // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 2011. Т. 51. № 8. С. 1400–1418.

Поступила в редакцию 05.08.2015

Назаров Максим Николаевич, старший преподаватель, кафедра высшей математики 1, Национальный исследовательский университет «МИЭТ», 124498, г. Москва, г. Зеленоград, площадь Шокина, 1.
E-mail: nazarov-maximilian@yandex.ru

M. N. Nazarov

The application of theory of probability to the modelling of chemical kinetics systems

Keywords: chemical kinetics, catalysis, convection, diffusion, dynamical systems.

MSC: 92E20, 80A32, 76R99

The paper considers a model of chemical kinetics for which the derivation of equations does not rely on the law of mass action, but is rather based on such principles as geometric probability and joint probability. For this model a generalization is constructed for the case of reaction-diffusion systems in heterogeneous medium, with respect to the convective and diffusive transfer of heat. The construction of this generalization is carried out by an alternative methodology, which is based fully on systems of ordinary differential equations, without a transition to partial derivatives. The description of this new method is a bit similar to the finite volume method, except that it uses statistical simplifying positions and geometric probability to describe diffusion processes. Such approach allows us to greatly simplify the numerical implementation of the resulting model, as well as to simplify its quantitative analysis by dynamical systems theory methods. Moreover, the efficiency of parallel implementation of the numerical method is increased for the resulting model. In addition, the author considers an application of this model for the description of some example reaction with quasi-periodic regime, as well as an algorithm for the transition from standard models with dimensional kinetic constants to its formalism.

REFERENCES

1. Kenneth A. Chemical kinetics, the study of reaction rates in solution, *VCH Publishers*, 1991, 496 p.
2. Emanuel' N.M., Knorre D.G. *Kurs khimicheskoi kinetiki* (Course of chemical kinetics), Moscow: Vysshaya shkola, 1984, 463 p.
3. Aris R. *The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts*, Oxford: Clarendon Press, 1975, 444 p.
4. Nazarov M.N. On the construction of correct mathematical model of chemical kinetics, *Vestn. Udmurt. Univ. Mat. Mekh. Komp'yut. Nauki*, 2012, no. 3, pp. 65–73 (in Russian).
5. Nazarov M.N. New approaches to the analysis of the elementary reactions kinetics, *J. Sib. Fed. Univ. Math. Phys.*, 2014, vol. 7, no. 3, pp. 373–382.
6. Nazarov M.N. Generalization of coarse-grained models with introduction of three-dimensional space, *Vestn. Samar. Gos. Tekhn. Univ. Ser. Fiz.-Mat. Nauki*, 2011, no. 4 (25), pp. 110–117 (in Russian).
7. Nazarov M.N. On alternative to partial differential equations for the modelling of reaction-diffusion systems, *Vestn. Udmurt. Univ. Mat. Mekh. Komp'yut. Nauki*, 2013, no. 2, pp. 35–47 (in Russian).
8. Nazarov M.N. A new approach to the reaction-diffusion systems modelling, *Vestn. Udmurt. Univ. Mat. Mekh. Komp'yut. Nauki*, 2014, no. 4, pp. 84–94 (in Russian).
9. Vanag V.K. Waves and patterns in reaction-diffusion systems. Belousov–Zhabotinsky reaction in water-in-oil microemulsions, *Phys. Usp.*, 2004, vol. 47, pp. 923–941.
10. Glyzin S.D., Kolesov A.Yu., Rozov N.Kh. Relaxation oscillations and diffusion chaos in the Belousov reaction, *Computational Mathematics and Mathematical Physics*, 2011, vol. 51, no. 8, pp. 1307–1324.

Received 05.08.2015

Nazarov Maksim Nikolaevich, Senior Lecturer, Chair of Higher Math 1, National Research University of Electronic Technology, pl. Shokina, 1, Zelenograd, Moscow, 124498, Russia.
E-mail: nazarov-maximilian@yandex.ru