

Задача баллистики в атмосфере. Моделирование химической кинетики в газах.

Н. Н. Калиткин, А.А. Белов.

“Неофициальная” встреча
6 ноября 2015 года

Прикладные задачи

- Горение метана в ТЭЦ,
- бензиновые и дизельные моторы,
- газофазные реакторы,
- горение рудничного газа и др.

Для газовой среды столкновения в основном парные. Задача Коши для системы ОДУ со специфическими правыми частями:

$$\frac{dn_j}{dt} = \sum_i (\pm) K_{ij}(T) n_i n_j.$$

$K_{ij}(T)$ называют константами реакций. Их величины могут отличаться на много порядков. Поэтому задача жесткая.

Химические аппроксимации

Парные реакции $a_1 + a_2 \rightleftharpoons b_1 + b_2$.

Экзотермическую реакцию с выделением энергии E считаем прямой (индекс a), эндотермическую с поглощением энергии E – обратной (индекс b).

Химики традиционно пользуются аппроксимациями

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

Критика:

- Разные источники сильно расходятся.
- Не выполняется $E_a = 0$, $E_b = E$.
- Нереалистичные $k_{a,b}$: от -1.6 до 2.7 .
- В разных диапазонах T свои аппроксимации.
- Много коэффициентов (6!) на пару реакций.

Из квантовой механики можно получить совершенно другой вид зависимости $K(T)$.

Новые константы скоростей ($T < 3 \div 5$ кК)

Молекулы нейтральны \Rightarrow силы короткодействующие.

Квантовая механика дает константы прямой (K_a) и обратной (K_b) реакций

$$K_a(T) = C \sqrt{\frac{\pi}{4} E + T}, \quad K_b(T) = \sqrt{\frac{m_b}{m_a}} K_a(T) \exp\left(-\frac{E}{T}\right).$$

E – энергия реакции, $m_{a,b}$ – начальная и конечная приведенные массы.

- При любом законе взаимодействия!
- Принципиально новая зависимость от T .
- Вся информация о взаимодействии содержится в единственном (!) неизвестном коэффициенте C . Его нужно определять из экспериментов.
- E нужно вычислять по энергетическому балансу.

Сванте Август Аррениус



(1859 – 1927)

С. А. Аррениус – выдающийся шведский физико-химик, автор теории электролитической диссоциации, лауреат Нобелевской премии по химии (1903).

Компоненты H , O , H_2 , O_2 , OH , H_2O , HO_2 , H_2O_2 , O_3 , O_4 .
Между ними учитывается по 24 прямых и обратных реакций.

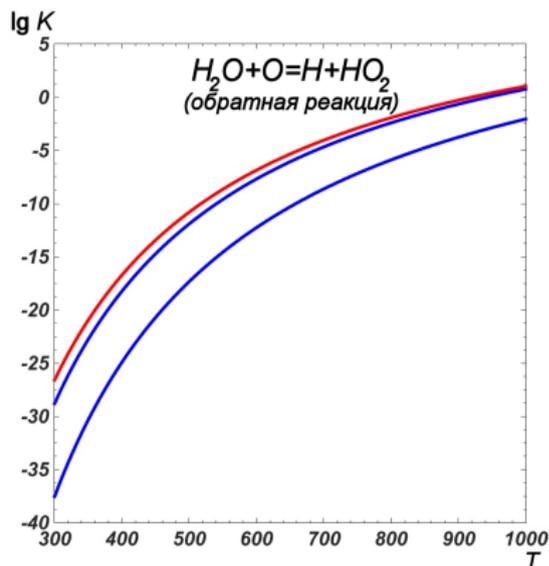
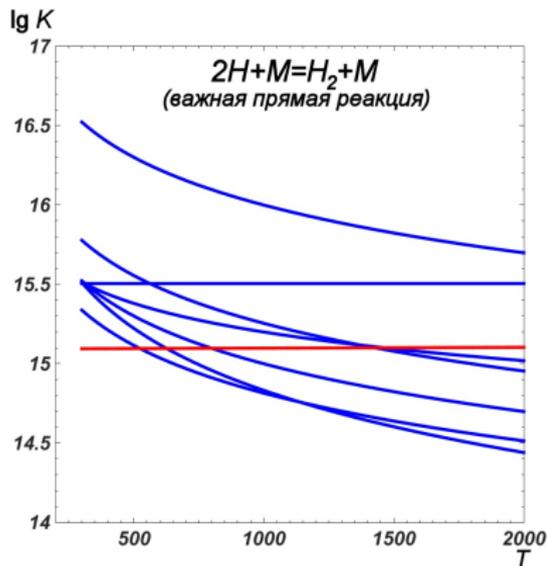
Табл. 1. Энергии связи молекул.

Молекула	H_2	O_2	OH	H_2O
$E_{\text{дисс}}$, эВ	4.481	5.119	4.394	9.461
Молекула	HO_2	H_2O_2	O_3	O_4
$E_{\text{дисс}}$, эВ	7.119	10.907	6.174	10.244

Табл. 2. Коэффициенты в константах реакций.

Реакция	E , эВ	$\lg C$
$OH + H \rightleftharpoons H_2 + O$	0.087	12.61
$O + OH \rightleftharpoons O_2 + H$	0.725	13.86
$O + HO_2 \rightleftharpoons OH + O_2$	2.401	13.29
$O + H_2O_2 \rightleftharpoons OH + HO_2$	0.599	12.51
$H + HO_2 \rightleftharpoons H_2 + O_2$	2.488	13.45
$H + HO_2 \rightleftharpoons 2OH$	1.676	13.59
$H + HO_2 \rightleftharpoons H_2O + O$	2.349	12.73
$OH + H_2 \rightleftharpoons H + H_2O$	0.586	12.97
$H + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2 + HO_2$	0.686	12.31
$H + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O + OH$	2.948	11.76
$2H + M \rightleftharpoons H_2 + M$	4.481	14.82
$2OH \rightleftharpoons H_2O + O$	0.673	12.77
$OH + HO_2 \rightleftharpoons H_2O + O_2$	3.074	13.07
$OH + H_2O_2 \rightleftharpoons H_2O + HO_2$	1.272	12.40
$2HO_2 \rightleftharpoons H_2O_2 + O_2$	1.802	11.83
$H + O_2 + M \rightleftharpoons HO_2 + M$	1.802	15.37
$H + OH + M \rightleftharpoons H_2O + M$	5.067	15.79
$2O + M \rightleftharpoons O_2 + M$	5.119	14.46
$O + H + M \rightleftharpoons OH + M$	4.394	15.31
$O_2 + O + M \rightleftharpoons O_3 + M$	1.055	14.87
$OH + O_3 \rightleftharpoons O_2 + HO_2$	1.663	11.32
$O_3 + O \rightleftharpoons 2O_2$	4.064	12.39
$O_3 + H \rightleftharpoons OH + O_2$	3.339	12.56
$O_3 + HO_2 \rightleftharpoons 2O_2 + OH$	1.346	9.69

Сравнение констант реакций



Синие линии – источники (НИИ Механики МГУ, NIST, Berkeley University и т.д.)

Красная линия – новые аппроксимации.

Огромная разномасштабность скоростей реакций (более 10 порядков), поэтому задача трудная.

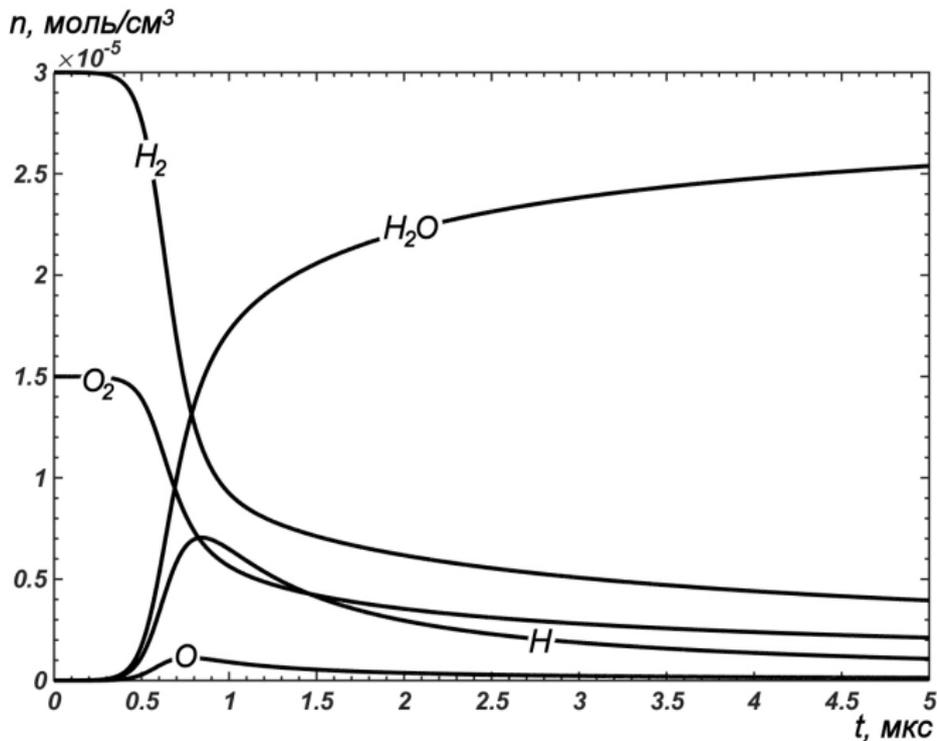
Общие методы и стандартные программы не работают. Разработан специальный метод.

Правые части можно записать в специализированном виде

$$\frac{dn_j}{dt} = -n_j\varphi_j(\mathbf{n}) + \psi_j(\mathbf{n}), \quad n_j \geq 0, \varphi_j \geq 0, \psi_j \geq 0.$$

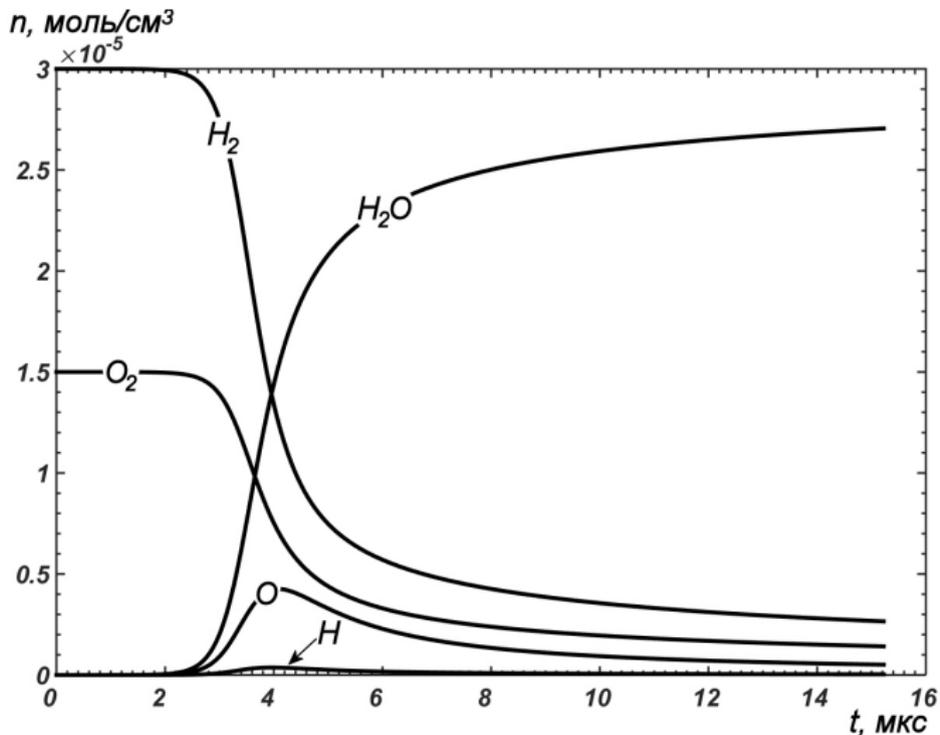
На основе метода разработан пакет в Matlab. Актуальна реализация на C/C++.

Расчет горения водорода



$T = 2000 \text{ K}$

Низкие температуры



$T = 1500 \text{ K}$

- Проанализировать процессы горения водорода в воздухе, выбрать наиболее существенные компоненты и соответствующую систему реакций.
- Переработать экспериментальные данные по этим реакциям. Построить таблицы коэффициентов C и энергий E .
- Реализовать имеющиеся численные методы в виде пакетов программ.