

УДК 517.958+544.4

© *М. Н. Назаров***ОБ АЛЬТЕРНАТИВЕ УРАВНЕНИЯМ В ЧАСТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ СИСТЕМ ТИПА РЕАКЦИЯ–ДИФФУЗИЯ**

Рассмотрен альтернативный способ описания реакционно-диффузионных систем химической кинетики на основе обыкновенных дифференциальных уравнений. В рамках данного подхода учет диффузии вещества и переноса тепла в модели осуществляется без перехода к частным производным, а только за счет увеличения количества переменных и аддитивных поправок в исходные уравнения. При этом в качестве базовой модели химической кинетики для данной работы была выбрана модель, лишенная недостатков классических моделей химической кинетики, таких как несогласованность уравнений по размерности или масштабу.

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

Введение

Стандартным методом при описании реакционно-диффузионных процессов является использование систем уравнений в частных производных. Главной проблемой данного подхода является исключительная трудоемкость качественного анализа подобных систем, а также трудоемкость получения численного решения для краевых задач (см. [1]). Для решения этой проблемы были разработаны разные подходы. Как правило, используются метод конечных элементов и (или) метод разделения задачи по физическим процессам. Для решения этой проблемы предлагались и весьма оригинальные подходы. В частности, можно отметить работу [2], где все уравнения в частных производных были преобразованы методом прямых в систему обыкновенных дифференциальных уравнений большей размерности, которая затем решалась с помощью разностной схемы Розенброка.

В некоторой степени похожий подход был избран автором в рамках [3], но упрощающее преобразование исходной системы было проведено на уровне математической модели, а не на уровне численных методов, как в работе [2].

Схема обобщения из [3] является универсальной и может быть применена для обобщения произвольных сосредоточенных моделей вида

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = F_i(N_1(t), \dots, N_k(t)), \quad i = 1, \dots, k. \quad (1)$$

В качестве переменных $N_i(t)$ в работе [3] рассматриваются численности произвольных абстрактных объектов. Построение пространственного обобщения в [3] производится за счет увеличения количества переменных, масштабирования уравнений и введения аддитивных поправок в уравнения системы.

Более формально переход к пространственному обобщению можно свести к следующим четырем шагам.

Шаг 1. Пространство модели разбивается на элементарные ячейки.

Шаг 2. Каждая элементарная ячейка разбивается на центральную и граничные области.

Шаг 3. Для центральной области ячейки используются уравнения, аналогичные исходным (1).

Шаг 4. Для граничной области в уравнение (1) вводится аддитивная поправка для моделирования диффузионного обмена веществом с граничной областью соседней ячейки.

В рамках данной работы схема из [3] была дополнена описанием конвекции и диффузии тепла и впоследствии использована для обобщения усредненной модели химической кинетики.

§ 1. Согласование по размерности и масштабу уравнений химической кинетики

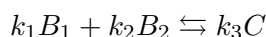
Можно выделить два класса моделей химической кинетики: регрессионные и физические. Регрессионные модели используют технические уравнения и параметры, которые в большинстве случаев лишены физического смысла. Значения параметров у таких моделей ищут с помощью регрессионного анализа на основе экспериментальных данных (примеры см. в [4] и [5]). Модели физического направления, в отличие от регрессионных, стремятся использовать только физически обоснованные параметры и уравнения. Однако все классические модели химической кинетики физического направления обладают общим набором недостатков, которые не позволяют считать их полноценными физическими моделями (примеры см. в [1] и [6–10]).

Рассмотрим проблемы моделей физического направления на конкретных примерах. Пусть простейшая реакция вида $k_1B_1 + k_2B_2 \rightleftharpoons k_3C$ является элементарной и обратимой. Скорость протекания прямой стадии этой реакции обозначим как v^+ , а энергию активации прямой стадии — как E^+ . Вводя по аналогии обозначения для обратной реакции v^- и E^- , мы можем оценить количество реакций в единицу времени по формулам (см. (1.2) в [1])

$$\omega^+(t) = v^+ \exp\left(k_1\mu_{B_1}(t) + k_2\mu_{B_2}(t) - \frac{E^+}{RT(t)}\right), \quad (2)$$

$$\omega^-(t) = v^- \exp\left(\sum k_3\mu_C(t) - \frac{E^-}{RT(t)}\right), \quad (3)$$

где $\mu_s(t)$ — это химический потенциал для вещества s . В большинстве моделей данного направления для вычисления химического потенциала используется выражение $\mu_s = \ln[s]$, где в качестве $[s]$ выступает молярная концентрация вещества $[s] = \nu_s/V$. При этом, как правило, в таких моделях в качестве основных переменных также используются молярные концентрации реагирующих веществ. Для рассмотренной выше реакции



это будут $[B_1]$, $[B_2]$ и $[C]$ соответственно. Уравнения динамики (см. формулы (1.5) в [1]) для случая данной элементарной реакции в окончательном виде имеют вид

$$\begin{cases} \frac{d[B_1]}{dt} = k_1(\omega^-(t) - \omega^+(t)), \\ \frac{d[B_2]}{dt} = k_2(\omega^-(t) - \omega^+(t)), \\ \frac{d[C]}{dt} = k_3(\omega^+(t) - \omega^-(t)). \end{cases}$$

Подставляя в эти уравнения формулы (2) и (3), а также используя выражения для химического потенциала $\mu_s = \ln[s]$, легко убедиться, что нарушение согласования размерности будет наблюдаться даже для такой простой реакции:

$$\frac{d[C]}{dt} = v^+[B_1][B_2] \exp\frac{-E^+}{RT(t)}, \quad \left[\frac{\text{mol}}{\text{sec} \cdot \text{m}^3}\right] \neq \left[\frac{\text{mol}^2}{\text{sec} \cdot \text{m}^6}\right].$$

Другая часть классических моделей физического направления вместо концентраций использует объемные доли $[s]_d$ в качестве параметров и для определения химического потенциала $\mu_s = \ln[s]_d$. С точки зрения описания правых частей уравнения применение объемной доли будет корректно, так как $[s]_d$ в первом приближении действительно задает вероятность обнаружения одной молекулы в отдельной точке объема.

Однако в подобных моделях присутствует проблема согласования уравнений по масштабу величин. Это связано с тем, что в уравнениях динамики с одной стороны будут проценты в единицу времени, а с другой — число молекул в единицу времени. Эти величины имеют одну

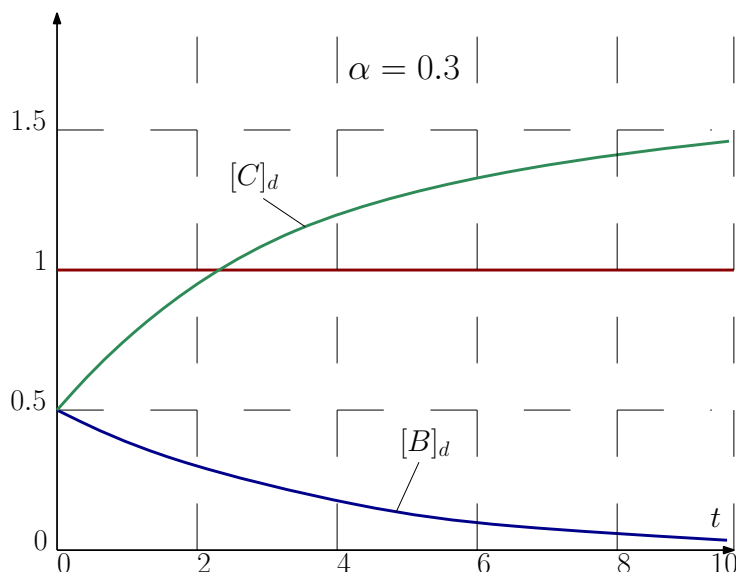


Рис. 1. Кинетически кривые реакции $B \rightarrow 2C$ для случая $\alpha = 0.3$

размерность, но разный масштаб, и, как следствие, подобное уравнение может дать некорректное значение объемной доли $[C]_d > 1$ (см. рис. 1).

Продемонстрировать наличие несогласованности по масштабу можно на примере простейшей реакции распада $B \rightarrow 2C$. Для упрощения положим, что реакция течет только в положительном направлении, а элементарную скорость прямой стадии выберем $v^+ = 1$. Тогда уравнения динамики примут следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{d[C]_d}{dt} = [B]_d \exp \frac{-E^+}{RT}, \\ \frac{d[B]_d}{dt} = -2[B]_d \exp \frac{-E^+}{RT}. \end{cases}$$

Для упрощения можно пренебречь выделением тепла в ходе реакции и использовать изотермическое приближение, обозначив $\alpha = \exp \frac{-E^+}{RT}$.

Решение для данной системы дифференциальных уравнений имеет вид

$$\begin{cases} [B]_d(t) = [B]_d(0) \exp(-\alpha t), \\ [C]_d(t) = [C]_d(0) + 2[B]_d(0)(1 - \exp(-\alpha t)). \end{cases}$$

Как несложно заметить, некорректное состояние $[C]_d > 1$ в таком примере возможно для любых α из допустимого диапазона значений $0 < \alpha \leq 1$.

Замечание 1. В случае отказа от изотермического приближения для реакции $B \rightarrow 2C$ некорректное состояние будет проявляться еще быстрее, так как при реакции распада энергия выделяется, а кинетика реакции ускоряется.

Недостатки классических моделей удалось преодолеть и получить физически строгую модель химической кинетики в рамках работы [11]. Для достижения требуемой степени строгости модель из [11] уделяет особое внимание формальному обоснованию своих уравнений, а также их согласованию по размерности. В частности, для этого ставится акцент на полном моделировании механизмов реакций: разложении всех сложных реакций на элементарные стадии. Именно модель из [11] будет взята в рамках данной статьи в качестве основы для обобщения на случай диффузии и произвольного распределения молекул в пространстве.

§ 2. Построение пространственного обобщения

В качестве модельного пространства будем рассматривать параллелепипеды $V = hlw$ с согласованными длинами сторон $h = aH(a)$, $l = aL(a)$, $w = aW(a)$. Подобное пространство можно однозначно разбить на элементарные кубы объема $V_{zxy} = a^3$, где a будет длиной ребра

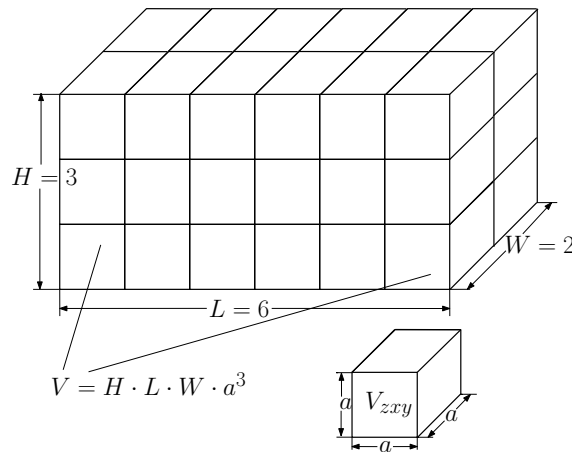


Рис. 2. Пример пространства модели

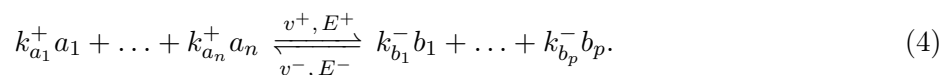
куба (см. рис. 2). Для упрощения работы введем специальные обозначения:

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

К примеру, если $d = (\downarrow)$, то противоположным направлением для него будет $\bar{d} = (\uparrow)$. При этом куб, соседний с (z, x, y) по направлению $d = (\downarrow)$, будет иметь координаты $d(z, x, y) = (z - 1, x, y)$.

При описании реакционных систем в химии удобным представляется разделять названия молекул на два класса: независимых реагентов S и промежуточных продуктов I . Это связано с тем, что промежуточные продукты химических реакций I — это короткоживущие вещества, для которых в большинстве случаев используются технические названия, производные от названий независимых реагентов и стадий реакций. Мы в рамках данной статьи будем использовать такой же подход, разделяя множество всех молекул на эти два класса — S и I .

Множество химических реакций для рассматриваемой реакционной системы обозначим через \mathcal{R} , где отдельная реакция $r \in \mathcal{R}$ имеет вид



Множество субстратов реакции r будем обозначать через $A(r) = \{a_1, \dots, a_{n(r)}\}$, а множество продуктов — через $B(r) = \{b_1, \dots, b_{p(r)}\}$. При этом коэффициенты $k^+(r)$ и $k^-(r)$ в формуле (4) будут соответственно стехиометрическими коэффициентами субстратов и продуктов реакции.

При построении обобщенной модели кинетики мы пренебрегаем

- (1) распределением молекул в отдельных ячейках пространства;
- (2) конечной скоростью рассеивания тепловой энергии и вещества в рамках отдельных ячеек;
- (3) обменом веществом и энергией с внешней средой и изменением давления в рассматриваемом пространстве;
- (4) фазовыми переходами между агрегатными состояниями;

- (5) твердым и газообразным агрегатными¹ состояниями вещества;
 (6) сложными² реакциями.

Переменными в обобщенной модели будут численности молекул $N_p^{(z,x,y)}(t)$ и температура $T^{(z,x,y)}(t)$, определенные для всех дискретных ячеек пространства $z = \overline{1, H}$, $x = \overline{1, L}$ и $y = \overline{1, W}$. Динамика модели будет задаваться системой дифференциальных уравнений общего вида:

$$\frac{dN_p^{(z,x,y)}}{dt} = \text{New}_p^{(z,x,y)} - \text{Lost}_p^{(z,x,y)} + \text{Dif}_p^{(z,x,y)}, \quad (5)$$

$$\frac{dT^{(z,x,y)}}{dt} = \text{Reac}_T^{(z,x,y)} + \text{Con}_T^{(z,x,y)} + \text{Dif}_T^{(z,x,y)}. \quad (6)$$

В уравнении (5) величина Dif_p описывает изменение количества молекул p в ячейке (z, x, y) в результате диффузии, а величины New_p и Lost_p задают соответственно прирост и потерю молекул p в результате реакций в ячейке (z, x, y) .

Аналогично в уравнении (6) величина Reac_T задает изменение температуры в ходе реакций, а величины Con_T и Dif_T задают изменение температуры в результате конвекции и диффузии тепла соответственно. Для произвольной молекулы $p \in A(r)$, если реакция r протекает в прямом направлении, в ходе реакции r будет израсходовано ровно $k_p^+(r)$ молекул. Дополнительно рассматривая вариант, когда реакции протекают в обратном направлении, а также учитывая случай $p \in B(r)$, получаем формулы для прироста и потери молекул p :

$$\text{Lost}_p^{(z,x,y)} = \sum_{\substack{r \in \mathcal{R} \\ p \in A(r)}} k_p^+(r) \omega_r^+(z, x, y) + \sum_{\substack{r \in \mathcal{R} \\ p \in B(r)}} k_p^-(r) \omega_r^-(z, x, y), \quad (7)$$

$$\text{New}_p^{(z,x,y)} = \sum_{\substack{r \in \mathcal{R} \\ p \in A(r)}} k_p^+(r) \omega_r^-(z, x, y) + \sum_{\substack{r \in \mathcal{R} \\ p \in B(r)}} k_p^-(r) \omega_r^+(z, x, y). \quad (8)$$

В этих уравнениях число реакций r в единицу времени было обозначено как ω_r^+ , а число обратных для r реакций в единицу времени — как ω_r^- . Найти эти величины можно с помощью следующих формул (вывод формул см. в [11]):

$$\omega_r^+(z, x, y) = v^+(r) \exp\left(\frac{-E^+(r)}{RT}\right) \cdot \prod_{j=1}^{n(r)} \left(\frac{N_{a_j}^{(z,x,y)}}{a_j^3 \rho_{a_j}^N(T)}\right)^{k_{a_j}^+(r)}, \quad (9)$$

$$\omega_r^-(z, x, y) = v^-(r) \exp\left(\frac{-E^-(r)}{RT}\right) \cdot \prod_{j=1}^{p(r)} \left(\frac{N_{b_j}^{(z,x,y)}}{a_j^3 \rho_{b_j}^N(T)}\right)^{k_{b_j}^-(r)}. \quad (10)$$

Отметим, что в формулах (9) и (10), так же как и в [11], вероятность инициирования произвольной реакции r при условии столкновения реагентов выражается исключительно по закону Аррениуса в виде $\exp\left(\frac{-E^+(r)}{RT}\right)$, где R — это газовая постоянная.

Замечание 2. Фактически можно считать, что так называемых «неаррениусовых» реакций не существует как самостоятельного феномена. Если для некоторой реакции r экспериментально наблюдается нарушение этого закона, то это просто означает, что реакцию r нельзя рассматривать в изоляции от других реакций, конкурирующих с r по реагентам. В большинстве случаев конкуренция происходит с реакцией разложения одного из ее субстратов.

В формулах (9) и (10) в качестве $\rho_s^N(T)$ используется молекулярная плотность, равная количеству молекул на единицу объема. При этом $\rho_s^N(T)$ рассматривается в модели как известная функциональная зависимость от температуры.

¹При этом считается, что в объеме преобладает жидкость.

²Все реакции полагаются элементарными, то есть протекающими без промежуточных стадий.

Для предотвращения разрывов у функции $\rho_s^N(T)$ в первую очередь постулируем, что различные фазовые состояния одного вещества будут в рамках модели считаться условно³ разными молекулами. Дополнительно вместо обычной плотности для газового состояния вещества будем использовать критическую плотность $\rho_s^N(T_c)$ при температуре кипения T_c вещества s .

Для произвольной экзотермической реакции r , если она протекает в прямом направлении, в ходе реакции будет выделено $E^-(r) - E^+(r)$ количество теплоты, что эквивалентно повышению температуры в отдельной ячейке (z, x, y) на $(1/C)(E^-(r) - E^+(r))$ градусов, где C — теплоемкость ячейки. Аналогично для эндотермических реакций будет наблюдаться понижение температуры среды на ту же величину. Рассмотрев альтернативный вариант, когда реакции протекают в обратном направлении, а также учитывая замкнутость модели, получаем выражение для изменения температуры $\text{Reac}_T^{(z,x,y)}$ в ходе реакций:

$$\text{Reac}_T^{(z,x,y)} = \frac{1}{C^{(z,x,y)}} \sum_{r \in R} (E_r^- - E_r^+) (\omega_r^+(z, x, y) - \omega_r^-(z, x, y)). \quad (11)$$

Применение формулы (11) будет корректно ввиду того, что модель, согласно упрощающему положению 2, пренебрегает конечной скоростью рассеивания тепловой энергии. 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 вычислена по аддитивному закону:

$$C^{(z,x,y)} = \sum_{s \in S} c_s^N(T) N_s^{(z,x,y)} + \sum_{i \in I} c_i^N(T) N_i^{(z,x,y)}. \quad (12)$$

В формуле (12) $c_p^N(T)$ — это молекулярные теплоемкости, которые полагаются известными функциональными зависимостями от температуры T в модели. Молекулярную теплоемкость можно выразить через молярную как $c_p^N(T) = c_p^V(T) N_A$, где N_A — это число Авогадро.

Замечание 3. Отметим, что даже если в растворе устанавливается химическое равновесие, то в нем все равно могут протекать быстро обратимые реакции, а полученные в результате этих реакций короткоживущие промежуточные продукты будут вносить существенный вклад в общую теплоемкость (12). Игнорирование данного вклада может привести к серьезному расхождению с экспериментальными данными.

Для применения схемы из работы [3] требуются дополнительные параметры: контрольное время t_r и $r_p(t_r)$ — максимальные радиусы миграции для молекул p за контрольное время. Используя теорию Эйнштейна для описания броуновского движения, можно оценить такой радиус в первом приближении, как $r_p(t_r) = \sqrt{2D_p t_r}$ при $t_r \rightarrow 0$, где D_p — это коэффициент диффузии.

Поскольку в модели допускается изменение температуры в ячейках, то коэффициент D_p будет функцией, зависящей от температуры. Модель строится в предположении, что подавляющая часть реагирующих веществ находится в жидком агрегатном состоянии, и поэтому мы можем воспользоваться следующей формулой для вычисления⁴ коэффициента диффузии:

$$D_p(T) = \frac{D_p(T_E) T \mu_p(T_E)}{T_E \mu_p(T)}. \quad (13)$$

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 p .

³Согласно упрощающему положению 5, они не включаются в модель как полноправные состояния, а рассматриваются условно как молекулы в растворе.

⁴Подробнее об этом, а также вывод формул для газа и твердого тела см. в [12].

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

$$\text{Dif}_p^{(z,x,y)} = \sum_d \text{Emig}_{p,d}^{d(z,x,y)} - \text{Emig}_{p,d}^{(z,x,y)}. \quad (14)$$

Поток молекул $\text{Emig}_{p,d}^{(z,x,y)}(t)$ из ячейки (z, x, y) по направлению d может быть вычислен как

$$\text{Emig}_{p,d}^{(z,x,y)} = \frac{3N_p^{(z,x,y)} r_p}{16t_r a} + \frac{\Delta^d_{(z,x,y)}}{2V_p(T)kt_r}. \quad (15)$$

В формуле (15) величина $\Delta l(t_r) = \max_p r_p(t_r)$ задает максимальное расстояние, на которое за время t_r могут сместиться молекулы, а параметр $V_p(T)$ — это объем, который занимает отдельная молекула p в ячейке. Этот объем можно оценить через молекулярную плотность как $V_p(T) = 1/\rho_p(T)$. Константа k в формуле (15) — это общее количество молекул в модели $k = |S \cup I|$, а коэффициент $\Delta^d_{(z,x,y)}$ позволяет осуществлять компенсацию в случае переполнения ячеек (z, x, y) или $d(z, x, y)$. (Формальное обоснование выражения (15) для потока Emig см. в [3].)

В модели предполагается, что обмен веществом происходит между граничными областями ячеек, чей линейный размер равен $\Delta l(t_r)$. Для оценки диффузии тепла $\text{Dif}_T^{(z,x,y)}$ воспользуемся интегральной формой закона теплопроводности Фурье:

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -\chi a^2 \frac{\Delta T}{\Delta x},$$

где χ — это теплопроводность, a^2 — площадь сечения плоскости, а Δx — длина области, вдоль которой осуществляется передача тепла.

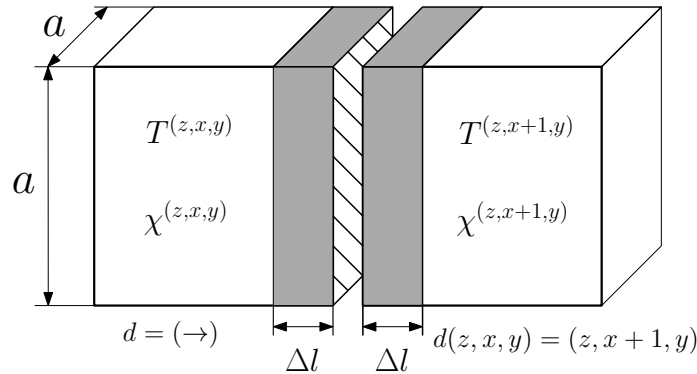


Рис. 3. Обмен тепловой энергией между границами ячеек

Предполагая, что передача тепла происходит между граничными областями ячеек длины Δl (см. рис. 3), мы можем составить уравнение с учетом аддитивности термального сопротивления

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -a^2 \frac{\Delta T}{\frac{\Delta l}{\chi_1} + \frac{\Delta l}{\chi_2}}.$$

Переходя к предельному случаю и учитывая, что $\Delta l \ll a$, а также принимая во внимание упрощающее положение 2, можно составить уравнение

$$\text{Dif}_T^{(z,x,y)} = \frac{a^2 \chi^{(z,x,y)}}{C^{(z,x,y)} \Delta l} \sum_d \chi^{d(z,x,y)} \frac{T^{d(z,x,y)} - T^{(z,x,y)}}{\chi^{d(z,x,y)} + \chi^{(z,x,y)}}. \quad (16)$$

В уравнении (16) 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

$$\chi^{(z,x,y)} = \frac{\sum_p \chi_p(T) V_p(T) N_p^{(z,x,y)}}{\sum_p V_p(T) N_p^{(z,x,y)}}. \quad (17)$$

В формуле (17) коэффициенты $\chi_p(T)$ — это коэффициенты теплопроводности для данных веществ, которые полагаются известными функциональными зависимостями от температуры.

Замечание 4. Отметим, что уравнение (16) для передачи тепла подразумевает, что вся тепловая энергия, которая была получена от соседней ячейки $d(z, x, y)$ (или передана) в отдельный элементарный момент времени, была целиком потрачена на равномерный разогрев (охлаждение) всей ячейки (z, x, y) согласно упрощающему положению 2.

Выражение для конвекции тепла можно получить с помощью коэффициентов Emig, которые дают оценку балансу диффузии вещества. Для этого можно дважды воспользоваться интегральным выражением для теплоемкости $\Delta Q = C\Delta T$, где ΔQ — изменение тепловой энергии. Умножая поток диффузирующих молекул m в единицу времени на молекулярную теплоемкость c_m^N и на разность температур ΔT , получаем оценку для тепловой энергии ΔQ_m , которую в единицу времени принимает или передает ячейка (z, x, y) по направлению d вместе с молекулами m . Если разделить ΔQ_m на теплоемкость ячейки $C^{(z,x,y)}$, то мы получим оценку изменения температуры в (z, x, y) за счет конвективного переноса тепловой энергии молекулами m . Просуммировав по всем молекулам, получим равенство

$$\text{Con}_T^{(z,x,y)} = \frac{1}{C^{(z,x,y)}} \sum_m c_m^N \sum_d \left(T^{d(z,x,y)} - T^{(z,x,y)} \right) \left(\text{Emig}_{m,\bar{d}}^{d(z,x,y)} - \text{Emig}_{m,d}^{(z,x,y)} \right). \quad (18)$$

Последнее, что требуется определить для полного описания модели, — это коэффициент компенсации переполнения $\Delta_{(z,x,y)}^d$. Потребность в этом коэффициенте возникает в связи с тем, что в модели в явном виде не учитывается давление в ячейках (упрощающее положение 3).

В результате для косвенного учета давления был использован следующий технический прием: коэффициент $\Delta_{(z,x,y)}^d$ дает оценку заполненности граничных областей ячеек (z, x, y) и $d(z, x, y)$ сверх допустимого значения $a^2\Delta l$ и позволяет компенсировать это переполнение, внося аддитивную поправку в уравнения.

$$\Delta_{(z,x,y)}^d = \xi \left(\max \left\{ L_{(z,x,y)}^d, L_{d(z,x,y)}^{\bar{d}} \right\} - a^2\Delta l \right) \text{sign} \left(L_{(z,x,y)}^d - L_{d(z,x,y)}^{\bar{d}} \right). \quad (19)$$

В уравнении (19) в качестве ξ используется пороговая функция $\xi(x) = \sigma(x)x$, где $\sigma(x)$ — это либо функция Хевисайда, либо приближенная к ней $\sigma^c(x) = 1/(1 + \exp(-x/c))$ сигмоидная функция при $c \rightarrow 0$. Вторая функция в уравнении (19) — это либо функция знака sign , либо приближенная к ней $\text{sign}_{\tan}(x) = \frac{2}{\pi} \arctan\left(\frac{x}{c}\right)$ при $c \rightarrow 0$.

Величина $L_{(z,x,y)}^d$ из формулы (19) задает объем, который должны были занимать объекты в граничной области ячейки (z, x, y) после осуществления обмена с соседней ячейкой по направлению d . Вычислить $L_{(z,x,y)}^d$ можно так:

$$L_{(z,x,y)}^d = V_L^{(z,x,y)} - \delta V_L^{(z,x,y)} + \delta V_L^{d(z,x,y)}. \quad (20)$$

Величина $V_L^{(z,x,y)}$ из формулы (20) — это текущая заполненность граничной области:

$$V_L^{(z,x,y)} = \sum_p N_p^{(z,x,y)} V_p \frac{\Delta l}{a}. \quad (21)$$

Величина $\delta V_L^{(z,x,y)}(t)$ — это потенциальный прирост суммарного объема молекул из граничной зоны, который можно разбить на две части:

$$\delta V_L^{(z,x,y)} = \delta V_F^{(z,x,y)}(t) + \delta V_M^{(z,x,y)}(t). \quad (22)$$

Первое слагаемое δV_F в формуле (24) отвечает за прирост объема в результате химических реакций в масштабе граничной зоны:

$$\delta V_F^{(z,x,y)} = \sum_p \left(\text{New}_p^{(z,x,y)} - \text{Lost}_p^{(z,x,y)} \right) V_p \frac{\Delta l}{a}. \quad (23)$$

Второе слагаемое $\delta V_M^{(z,x,y)}(t)$ в (24) отвечает за прирост объема в результате обмена молекулами с граничной зоной ячейки $d(z, x, y)$:

$$\delta V_M^{(z,x,y)}(t) = \sum_p \frac{3}{16} N_p^{(z,x,y)} V_p \frac{r_p}{a}. \quad (24)$$

(Доказательство корректности выбора коэффициента компенсации переполнения см. в [3].)

§ 3. Методические замечания и оценка точности модели

Рассмотренная модель будет удовлетворять условиям теоремы о существовании и единственности решения задачи Коши, если в качестве функции σ используется сигмоида

$$\sigma^c(x) = 1/(1 + \exp(-x/c)),$$

где $c \rightarrow 0$ и $c > 0$. (Подробное доказательство данного утверждения с точки зрения модели химической кинетики см. в [11].)

Поскольку модель (5)–(24) фактически является системой обыкновенных дифференциальных уравнений, то это значительно упрощает качественный анализ модели с точки зрения теории динамических систем. При этом рассматривать стационарные решения по всем молекулам и температуре обычно лишено смысла. Вполне достаточно в первом приближении рассмотреть стационарные решения по множеству независимых реагентов S . Нужно отметить, что для того, чтобы была возможность получить квазипериодические колебания для осциллирующих химических реакций, таких как реакция Белоусова–Жаботинского (см. [13] и [14]), представляется важным внести в модель поддержку потока вещества через границу модели, а также возможность внешнего нагрева.

Первый параметр, который напрямую влияет на точность модели, — это длина ребра элементарного куба a . В идеальном случае этот параметр должен быть выбран таким, что во всех ячейках пространства распределение молекул можно будет считать равномерным. В случае если для какой-то ячейки данное условие нарушается (пример показан на рис. 4), то усредненная оценка для диффузии молекул в рамках данной ячейки будет неверной.

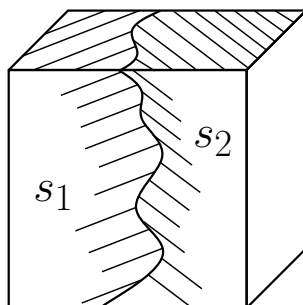


Рис. 4. Пример неравномерного распределения веществ в кубе

Уменьшая параметр a , можно добиться более точного описания реакционной системы в пространстве, но при этом нужно учитывать, что элементарные ячейки должны быть по объему значительно больше отдельных молекул: $a \gg \sqrt[3]{V_p}$ для всех $p \in S \cup I$. В противном случае нельзя будет считать молекулы точечными объектами и применять уравнения (9) и (10).

Предположим, что для некоторого начального распределения удалось выбрать параметр a . Тогда вторым по важности показателем точности модели становится параметр Δl , который задает ширину граничных зон ячеек, через которые происходит обмен веществом и тепловой энергией.

Оценим в первом приближении зависимость погрешности моделирования ε от Δl на примере чисто диффузионной задачи, полагая раствор химически инертным. В этом случае можно составить классическое уравнение диффузии для молекулярных концентраций $[s]^N$ всех участвующих веществ

$$\frac{\partial}{\partial t}[s]^N(\vec{r}, t) = (\nabla, D\nabla[s]^N(\vec{r}, t)), \quad s \in S \cup I.$$

Разрешая данные уравнения, мы получим значения концентраций $[s]^N(\vec{r}, t)$ как функции от координат⁵ пространства и времени. Разбивая все пространство на элементарные кубы и проинтегрировав $[s]^N(\vec{r}, t)$ в пределах элементарного куба с координатами (z, x, y) по всему его объему, мы получим оценку для численности $\widehat{N}_s^{(z,x,y)}(t)$ молекул в пределах куба (z, x, y) . После этого можно будет сравнить предсказания модели (5)–(24) с эталонными значениями $\widehat{N}_s^{(z,x,y)}(t)$ при разных Δl .

Для примера на иллюстрации 5 представлен график зависимости ошибки модели ε от $(\Delta l/a)$, который был построен для случая простейшего трехкомпонентного раствора. В качестве ошибки ε в данном примере было выбрано максимальное отклонение по всем кубам (z, x, y) от эталонных значений.

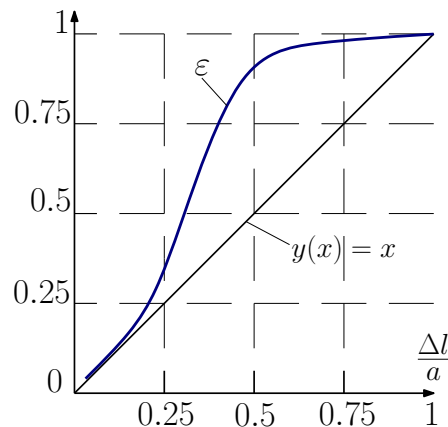


Рис. 5. Усредненная зависимость погрешности ε от $(\Delta l/a)$ для примера задачи диффузии без реакций

Из данного примера можно заключить, что в первом приближении ошибку модели как функцию от Δl можно считать величиной, близкой к $\varepsilon = \Delta l/a$. Уменьшение $\Delta l = \max r_p(t_r)$ производится за счет уменьшения t_r — контрольного времени, для которого рассчитываются радиусы $r_p(t_r)$. Поскольку радиусы $r_p(t_r)$ также являются функциями от температуры

$$r_p(t_r) = \sqrt{2D_p(T)t_r},$$

то Δl также в самом общем случае будет функцией от температуры. Как вариант, для упрощения формализма можно вместо Δl использовать максимальное значение, взятое для предельно допустимой температуры T_{\max} .

⁵Следует отметить, что это уже будет не пространство кубов, а обычное евклидово пространство R^3 .

Отметим, что снижать ошибку модели за счет снижения Δl до бесконечности не получится, так как оценка для частоты миграции (15) подразумевает, что молекулы считаются точечными объектами в рамках граничной области: $\Delta l \gg \sqrt[3]{V_p}$ для всех $p \in S \cup I$.

Заключение

Использование в уравнениях модели (5)–(24) в качестве основных переменных численностей молекул N_p , естественно, не является принципиальным. Как вариант, в уравнениях модели вместо численностей N_p можно использовать количество вещества $\nu_p = N_p/N_A$, молярные концентрации $[p] = \nu_p/a^3$, а также молекулярные концентрации $[p^N] = N_p/a^3$ и объемные доли $[p]_d = \nu_p/(a^3 \rho_p^N) = N_p/(a^3 \rho_p^N)$. При этом переход к другому типу переменных потребует незначительной модификации уравнений. К примеру, если ставится задача перейти к $\nu_p = N_p/N_A$, то для этого достаточно разделить обе части уравнения (5) на число Авогадро N_A и заменить в остальных уравнениях $N_p = \nu_p N_A$. Аналогично переход к молекулярным концентрациям $[p^N]$ можно осуществить за счет деления обеих частей уравнения (5) на объем a^3 элементарной ячейки и замены $N_p = [p^N] a^3$. Возможности модификаций рассмотренной модели не ограничиваются только заменой основных переменных. Для модели можно предложить как минимум четыре обобщения.

Во-первых, вместо базовой модели химической кинетики из [11] можно использовать более точную модель либо более компактную, которая не будет требовать полного разложения всех реакций на элементарные стадии.

Во-вторых, можно рассмотреть альтернативные разбиения пространства на разнообразные элементарные объемы. К примеру, на кубы и прямоугольники различных размеров.

В-третьих, возможно обобщение модели на случай известного ламинарного потока вещества в рассматриваемом объеме. Для этого потребуется преобразовать известное векторное поле, задающее движение вещества, к потокам через границы ячеек. Подобное обобщение позволит использовать модель для более точного описания динамики химических реакций, в которых происходит перемешивание реагентов с постоянной скоростью.

В-четвертых, можно учесть возможность биохимических реакций, таких как образование крупных полимеров. Для подобных веществ требуется специальное описание, так как их в подавляющем большинстве случаев нельзя считать точечными объектами. Данное направление представляется одним из наиболее перспективных, поскольку открывает возможность для более полного моделирования метаболизма отдельных живых клеток (примеры см. в [15]).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слинко М.Г., Зелень Т.И., Акрамов Т.А., Лаврентьев М.М., Шеплев В.С. Нелинейная динамика каталитических реакций и процессов (обзор) // Матем. моделирование. 1997. Т. 9. № 12. С. 87–109.
2. Днестровская Е.Ю., Калиткин Н.Н., Ритус И.В. Решение уравнений в частных производных схемами с комплексными коэффициентами // Матем. моделирование. 1991. Т. 3. № 9. С. 114–127.
3. Назаров М.Н. Обобщение усредненных моделей с введением трехмерного пространства // Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. 2011. Т. 25. № 4. С. 110–117.
4. Kenneth A. Chemical kinetics, the study of reaction rates in solution. VCH Publishers, 1991. 496 p.
5. Vajda S., Turanyi T. Principal component analysis for reducing the Edelson–Field–Noyes model of the Belousov–Zhabotinsky reaction // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 90. P. 1664–1670.
6. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984. 463 с.
7. Яблонский Г.С., Быков В.И., Горбань А.Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. 255 с.
8. Лосев С.А., Сергиевская А.Л., Ковач Э.А., Нагнибеда Е.А., Гордиец Б.Ф. Кинетика химических реакций в термически неравновесном газе // Матем. моделирование. 2003. Т. 15. № 6. С. 72–82.
9. Зынь В.И. Кинетика реакций в беспроточных разрядах // Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. 1996. Вып. 4. С. 184–203.
10. Aris R. The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts. Oxford: Clarendon Press, 1975. 444 p.

11. Назаров М.Н. О построении корректной математической модели химической кинетики // Вестник Удмуртского университета. Математика. Механика. Компьютерные науки. 2012. Вып. 3. С. 65–73.
12. Cussler E.L. Diffusion: mass transfer in fluid systems. Cambridge: Cambridge University Press, 1997. 580 p.
13. Рыжков А.Б., Носков О.В., Караваев А.Д., Казаков В.П. Стационары и бифуркации реакции Белоусова–Жаботинского // Матем. моделирование. 1998. Т. 10. № 2. С. 71–78.
14. 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.
15. Лахно В.Д., Назипова Н.Н., Ким В.Л., Филиппов С.В., Фиалко Н.С., Устинин Д.М., Теплухин А.В., Тюльбашева Г.Э., Зайцев А.Ю., Устинин М.Н. Информационно-вычислительная среда Mathcell для моделирования живой клетки // Матем. биол. и биоинформ. 2007. Т. 2. № 2. С. 361–376.

Поступила в редакцию 19.02.2013

Назаров Максим Николаевич, ассистент, кафедра высшей математики 1, Московский институт электронной техники, 124498, Россия, Москва; Зеленоград, проезд 4806, д. 5.
E-mail: nazarov-maximilian@yandex.ru

M. N. Nazarov

On alternative to partial differential equations for the modelling of reaction–diffusion systems

Keywords: chemical kinetics, catalysis, convection, diffusion.

Mathematical Subject Classifications: 92E20, 80A32, 76R99

An alternative way for describing reaction-diffusion systems of chemical kinetics on the basis of ordinary differential equations is considered in this paper. Under this approach, diffusion of matter and heat transfer in the model are taken into account without going to the partial derivatives, but only by increasing the number of variables and the addition of corrective coefficients in the original equations. As a base model of chemical kinetics was chosen the one, in which there was no such drawbacks of classical models, as the inconsistency of the equations on the dimension or scale.

REFERENCES

1. Slin'ko M.G., Zelenyak T.I., Akramov T.A., Lavrent'ev M.M., Sheplev V.S. Nonlinear dynamics of catalytic reactions and process (review), *Matem. Mod.*, 1997, vol. 9, no. 12, pp. 87–109.
2. Dnestrovskaya E.Yu., Kalitkin N.N., Ritus I.V. Solving the partial differential equations by schemes with complex coefficients, *Matem. Mod.*, 1991, vol. 3, no. 9, pp. 114–127.
3. Nazarov M.N. Generalization of coarse-grained models with introduction of three-dimensional space, *Vestn. Samar. Gos. Tekhn. Univ. Ser. Fiz. Mat. Nauki*, 2011, vol. 25. no. 4. pp. 110–117.
4. Kenneth A. Chemical kinetics, the study of reaction rates in solution, *VCH Publishers*, 1991, 496 p.
5. Vajda S., Turanyi T. Principal component analysis for reducing the Edelson–Field–Noyes model of the Belousov–Zhabotinsky reaction. *J. Phys. Chemistry*, 1986, vol. 90, pp. 1664–1670.
6. Emanuel' N.M., Knorre D.G. *Kurs himicheskoi kinetiki* (Course of chemical kinetics), Moscow: Vysshaya shkola, 1984, 463 p.
7. Jablonskii G.S., Bykov V.I., Gorban' A.N. *Kineticheskie modeli kataliticheskikh reaktsii* (Kinetic models of catalytic reactions), Novosibirsk: Nauka, 1983, 255 p.
8. Losev S.A., Sergievskaya A.L., Kovach E.A., Nagnibeda E.A., Gordiets B.F. Kinetics of chemical reactions in thermally nonequilibrium gas, *Matem. Mod.*, 2003, vol. 15, no. 6, pp. 72–82.
9. Zyn' V.I. The kinetics of the reactions in a ductless discharge, *Vestn. Samar. Gos. Tekhn. Univ. Ser. Fiz. Mat. Nauki*, 1996, issue 4, pp. 184–203.
10. Aris R. *The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts*, Oxford: Clarendon Press, 1975, 444 p.
11. 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.

12. Cussler E.L. *Diffusion: mass transfer in fluid systems*, Cambridge University Press, 1997, 580 p.
13. Ryzhkov A.B., Noskov O.V., Karavaev A.D., Kazakov V.P. On stationary points and bifurcations of the Belousov–Zhabotinsky reaction, *Matem. Mod.*, 1998, vol. 10, no. 2, pp. 71–78.
14. 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
15. Lakhno V.D., Nazipova N.N., Kim V.L., Filippov S.V., Fialko N.S., Ustinin D.M., Teplukhin A.V., Tyul'basheva G.E., Zaitsev A.Yu., Ustinin M.N. Integrated mathematical model of the living cell, *Mat. Biolog. Bioinform.*, 2007, vol. 2, no. 2, pp. 361–376.

Received 19.02.2013

Nazarov Maksim Nikolaevich, Assistant Lecturer, Moscow Institute of Electronic Technology, 4806 proezd, 5, Zelenograd, Moscow, 124498, Russia.
E-mail: nazarov-maximilian@yandex.ru