

ИНДЕКС УДК 511.10

**К РЕКОМЕНДАЦИЯМ ПО ПРИМЕНЕНИЮ МОДЕЛЕЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ТЕРМИЧЕСКИ НЕРАВНОВЕСНОМ ГАЗЕ**

С.А. Лосев, А.Л. Сергиевская, Э.А. Ковач, М.Ю. Погосбекян

Институт механики Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,

Москва, Россия

losev@imec.msu.ru

**Аннотация**

Для восполнения отсутствующей в базах рекомендуемых данных информации по кинетическим характеристикам физико-химических процессов предлагается пользоваться базами математических моделей физико-химических процессов. Примерами таких баз являются Справочник «Физико-химические процессы в газовой динамике» и Интернет-каталог моделей физико-химических процессов. Базы моделей позволяют проводить сравнительные исследования моделей и широкий спектр вычислительных экспериментов. В работе рассматривается проблема оценки математических моделей физико-химических процессов для определения степени достоверности результатов, полученных при использовании различных моделей. Эффективным является метод информационно-математического моделирования, основанный на проведении планового, специально подготовленного вычислительного эксперимента. Приводится пример анализа параметров конкретных моделей.

**TO RECOMMENDATIONS ON APPLICATION OF MODELS OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES IN THERMALLY NONEQUILIBRIUM GAS**

The bases of mathematical models of physical and chemical processes are recommended to be used in the absence of information in the known databases of kinetic characteristics. The Handbook "Physical and Chemical Processes in Gas Dynamics" and Internet-Catalogue of models are the examples of these model base. The bases of models make possible the comparative investigation of models and a broad spectrum of computer experiments. The problem of model estimation for definition of their results reliability is discussed. The method of information and mathematical modeling based on specially prepared computer experiment is more effective. The example of concrete models parameters is presented.

Термически неравновесный газ, в котором отсутствует равновесие между поступательными и колебательными степенями свободы молекул, образуется при сильном и резком воздействии в ударных волнах, при сверхзвуковом течении в соплах и струях, в пограничных слоях, при интенсивном горении, детонации и взрывах, при образовании и реализации активных сред в различных лазерах и воздействии на газ лазерного излучения и электрических разрядов различного типа.

Моделирование термически неравновесных процессов проводится в двух приближениях: с сохранением больцмановского распределения при быстром колебательном энергообмене (двух- и многотемпературный газ, модовая кинетика), и в отсутствие больцмановского

распределения с описанием заселенностей отдельных колебательных уровней (уровневая кинетика).

При рассмотрении и модовой, и уровневой кинетики основной проблемой является знание коэффициентов в соответствующих уравнениях – величин констант скорости колебательного энергообмена и химических реакций. Для термически равновесных химических реакций данные по константам скорости, извлеченные из известных работ, экспериментальных и теоретических, опубликованы во многих обзорах и помещены в различные базы данных. Однако в этих базах данных крайне мало сведений о термически неравновесных реакциях. Отсутствие необходимых данных по константам скорости термически неравновесных реакций определило в свое время необходимость разработки информационного фонда для обеспечения моделирования указанных процессов, создания базы математических моделей неравновесных физико-химических процессов.

Примерами реализации концепции информационно-математического моделирования в области физико-химической кинетики являются разработанные в Институте механики МГУ компьютеризированный Справочник и функционирующий в среде Интернет Каталог моделей динамики физико-химических процессов в газе [1-3].

В тексте Справочника представлены экспертные описания каждой физико-математической модели определенного класса, основные физические допущения и ограничения, сделанные авторами при разработке модели, все необходимые математические формулировки (уравнения, соотношения, формулы в единой системе единиц с указанием числовых параметров), указываются примеры реализации модели, ее адекватность моделируемому процессу и области применимости. Текст сопровождается разработанной в среде Windows вычислительной системой, которая реализует большинство моделей, представленных в Справочнике. Компьютеризированный вариант является логико-алгоритмическим представлением математических моделей и обеспечивает выполнение расчетов по каждой модели в диапазоне аргументов, задаваемых пользователем, с полной информационной поддержкой, которая осуществляется за счет подключения соответствующей базы данных.

Другим примером является Каталог моделей, изначально ориентированный на функционирование в среде Интернет, разрабатываемый как открытый продукт, реализующий многоплановые вычислительные эксперименты по изучению двухтемпературных и уровневых констант скорости и фактора неравновесности диссоциации, распада многоатомных молекул и реакций обмена.

Каталог содержит 48 математических моделей физико-химических процессов, отнесенных к трем основным классам:

T - класс процессов упругих столкновений (3 модели процессов),

V - класс процессов энергообмена (11 моделей процессов)

C - класс химических реакций (34 модели процессов).

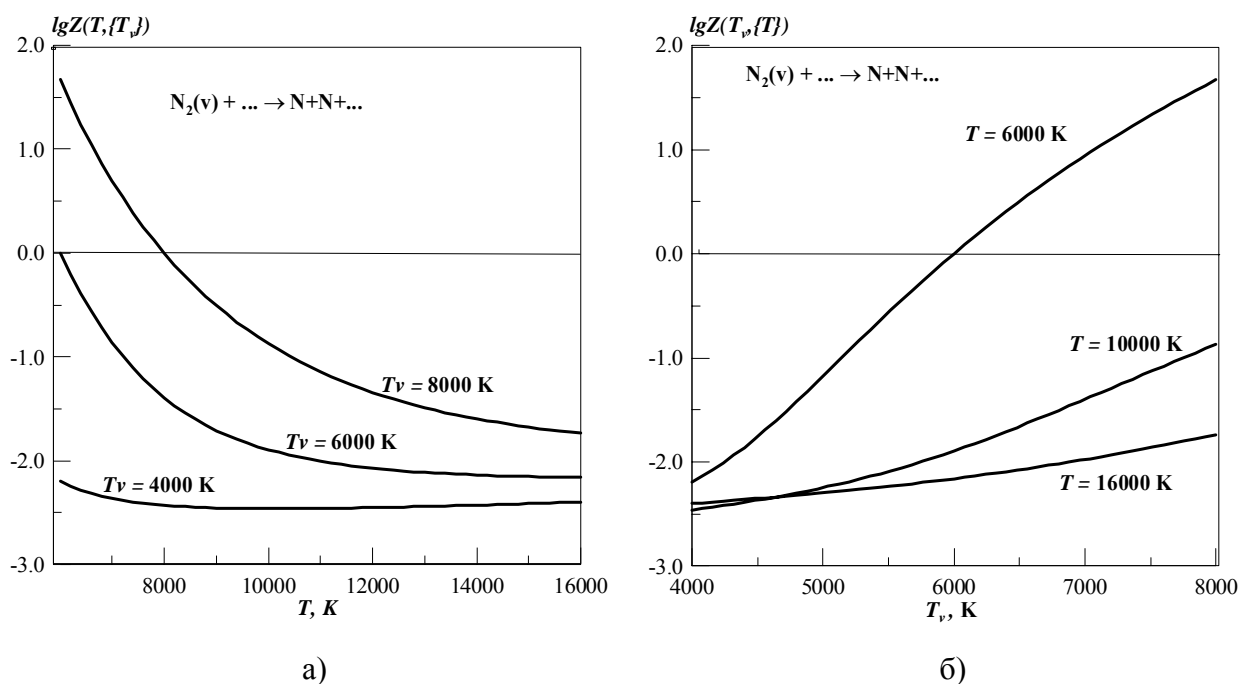
В вычислительном эксперименте, реализуемом при помощи Каталога, возможно как многовариантное изучение каждой модели при варьировании параметров модели или условий протекания реакции, так и сравнение нескольких выделенных пользователем моделей в одинаковых условиях описания среды. Вычислительный эксперимент обеспечивается не только удобным диалогом, но и полной информационной поддержкой расчетных модулей.

Наиболее проработанным разделом Каталога является раздел «Термически неравновесные химические реакции в двухтемпературном описании». Основная целевая функция моделей, представленных в этом разделе – фактор неравновесности химических реакций, равный по определению отношению константы скорости реакции в состоянии термической неравновесности к константе скорости реакции в состоянии равновесия:

$$Z(T, T_v) = \frac{k(T, T_v)}{k^0(T)},$$

где  $k(T, T_v)$  – константа скорости, протекающей в отсутствии термического равновесия;  $k^0(T)$  – значение константы скорости реакции в состоянии термического равновесия (т.е. при  $T_v = T$ ).

При работе с моделями, помещенными в Каталог, есть возможность различного представления результатов исследования. Например, фактор неравновесности является функцией двух аргументов – поступательной температуры  $T$  и колебательной температуры  $T_v$ . Для экспонирования результатов вычислительного эксперимента могут быть выбраны следующие варианты представления результатов: фактор неравновесности как функция поступательной температуры с параметром в виде колебательной температуры –  $\lg Z(T, \{T_v\})$ , либо фактор неравновесности как функция колебательной температуры с параметром в виде поступательной температуры –  $\lg Z(T_v, \{T\})$ . Пример совместного представления этих величин показан на рис. 1.



а) б)  
Рис.1 Фактор неравновесности диссоциации азота,  
рассчитанный по модели Мэрроуна – Тринора.

Такое двойное представление значений фактора неравновесности связано с тем, что реальный процесс диссоциации протекает в условиях, при которых одновременно изменяются и поступательная, и колебательная температура.

Третьим видом графиков, реализованных в Каталоге, является следующее представление фактора неравновесности: он трактуется как функция поступательной температуры, но каждому значению этой температуры ставится в соответствие определенное значение колебательной температуры. Тогда сначала из эксперимента или некоторого теоретического предположения (например, из условия существования квазистационарного распределения по колебательным уровням) рассчитывается колебательная температура как функция поступательной температуры, и затем уже вычисляется фактор неравновесности. На рис.2. представлены результаты расчета фактора неравновесности по  $\beta$ -модели Лосева, по CVCV-модели, моделям Мэрроуна-Тринора, Парка и Мачерета-Фридмана, представленными в главе «С. Химические реакции» Справочника [1]. При этом использовались значения колебательной и поступательной температур, полученные в эксперименте [6].

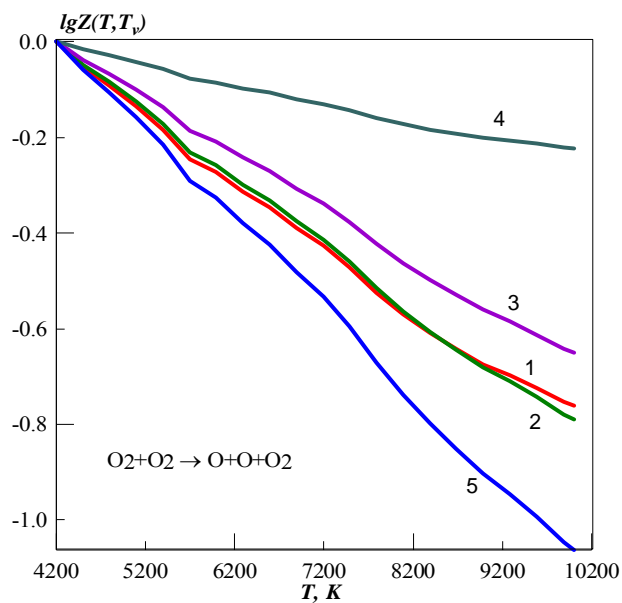


Рис.2 Фактор неравновесности диссоциации кислорода, рассчитанный по различным моделям: 1 -  $\beta$ -модель Лосева, 2 – модель Мэрроуна-Тринора, 3 – SVCV-модель, 4 - модель Парка, 5 - модель Мачерета-Фридмана

Некоторая неплавность расчетных кривых обусловлена тем, что в этих расчетах использовались именно экспериментальные значения колебательной  $T_v$  и поступательной  $T$  температур. Зависимость экспериментальных значений колебательной температуры от поступательной представлена на рис. 3.

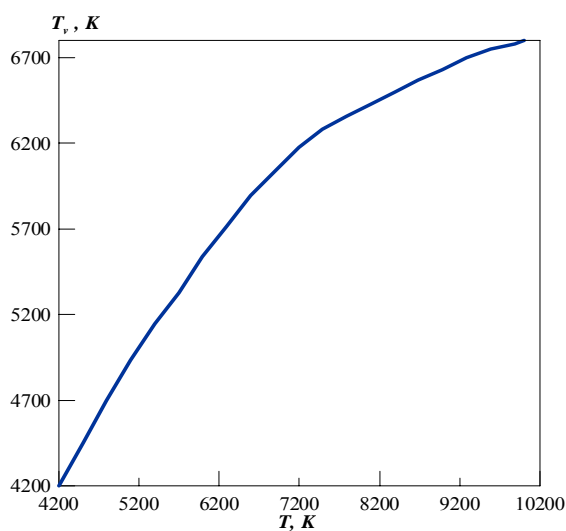


Рис.3 Зависимость колебательной температуры от поступательной, полученная в эксперименте по диссоциации кислорода в однокомпонентной среде.

При информационном моделировании фактора неравновесности на уровне условий применимости выявляется иерархия моделей по информационной нагруженности – количеству определяющих параметров. Ниже в таблице приведены модели диссоциации и их параметры в порядке отражающем выявленную иерархию.

Модель диссоциации	Набор параметров
Модель Джаффа-1 (1985) - модель эффективной энергии диссоциации с учетом вращения молекул	$D_0^*$
Модель Джаффа-2 (1985) - модель полного учета вклада колебаний и вращения в диссоциацию молекул	$D_0$
Модель Олиника - Хассана (1992) - применение распределения Хиншельвуда по колебательным уровням	$D_0$
Модель Парка (1987) для эффективной температуры	$D_0, n, s$
Модель Хаммерлинга (1959) - модель равновероятной диссоциации колебательно возбужденных молекул	$D_0, \theta$
$\beta$ -модель Лосева (1961) - модель диссоциации обрезанного гармонического осциллятора	$D_0, \theta, \beta$
Модель Мэрроуна-Тринора (1963) - модель распределенной вероятности диссоциации	$D_0, \theta, U$
СVCV – модель (1992) - обобщение модели Мэрроуна-Тринора	$D_0, \theta, U, \alpha_E$
Модель Мачерета-Фридмана (1994) - модель двух механизмов диссоциации с учетом конфигурации сталкивающихся частиц	$D_0, \theta, m_A, m_Z, n$
Модель Смахова (1979) - адиабатическая модель	$D_0, \theta, m_A, m_B, m_Z, \alpha$
Модель Гордиеца (1971) - модель диссоциации с учетом резонансного и нерезонансного колебательного энергообмена	$D_0, \theta, \omega_e x_e, m_A, m_B, m_Z, \alpha$
Модель Кузнецова для бинарной смеси (1982) - модель диссоциации ангармонического осциллятора с учетом эффективной энергетической границы областей быстрого и медленного обмена колебательными квантами	$\theta, x_e, m_A, m_B, m_Z, \alpha, X_{AB}$
Модель Кузнецова для произвольной смеси (1994) - модель диссоциации ангармонического осциллятора с учетом эффективной энергетической границы областей быстрого и медленного обмена колебательными квантами, обобщенная на произвольные газовые среды	$\theta, x_e, m_A, m_B, m_{Zi}, \alpha_i, N_i$

Здесь

$\theta$  - характеристическая колебательная температура диссоциирующей молекулы,  
 $D_0$  – энергия диссоциации молекулы (в градусах Кельвина),  
 $\omega_e x_e$  - постоянная ангармоничности диссоциирующей молекулы,  
 $x_e$  - колебательная постоянная диссоциирующей молекулы,  
 $m_A, m_B, m_Z$  - массы атомов, составляющих диссоциирующую молекулу и масса нереагирующей частицы,  
 $\alpha$  - параметр потенциала Борна-Майера, обратный радиус взаимодействия частиц, участвующих в процессе диссоциации,  
 $X_{AB}$  - молярная доля диссоциирующих частиц в среде,  
 $n$  - параметр обобщенной формулы Аррениуса  $k^0(T) = AT^n \exp(-D_0/T)$ ,  
 $N_i$  - молярная доля частиц в многокомпонентной среде,  
 $D_0^*, D_v^*, r, \beta, U, s, \alpha_E$  - полуэмпирические параметры моделей.

Исходя из информационной потребности моделей фактора неравновесности в различных средах, можно определенным образом упорядочить правила применения моделей. Некоторые модели можно применять всегда, независимо оттого, что известно о среде, в которой происходит исследуемый процесс. Получаемая по этим моделям целевая функция сравнивается с результатами тех моделей, которые учитывают сведения о среде, оценивая, таким образом, информационный вклад описания среды в точность результата. Особенно ценное значение такое сравнение имеет тогда, когда результаты вычислительного эксперимента можно сравнить с имеющимися данными, полученными в физическом эксперименте.

Более развитые модели в той или иной степени учитывают влияние среды на происходящие в ней процессы и требуют соответствующих входных данных - не только о самой колебательно возбужденной молекуле, но и о ее партнере по столкновению, о других частицах, их молекулярном весе и концентрациях в среде. К этой группе можно отнести модели диссоциации Смехова, Кузнецова, Гордиеца и Мачерета-Фридмана.

Выбор моделей термически неравновесного газа для практического применения при решении задач газовой динамики определяется их простотой, универсальностью и достоверностью.

Среди двухтемпературных моделей химической кинетики наиболее простой, универсальной и часто применяемой является интуитивная модель Парка [1,4, 5]. В этой модели константа скорости любой двухтемпературной термически неравновесной реакции  $k(T, T_V)$  записывается как константа скорости соответствующей однотемпературной реакции  $k(T)$  с заменой величины температуры  $T$  на эффективную температуру  $T_{eff} = T^s T_V^{1-s}$ , где  $s$  – параметр модели.

Другие модели - эмпирические, построенные на основе общетеоретических представлений, или аналитические, основанные на фундаментальных теоретических принципах. Параметры, входящие в описание первых моделей, могут быть эмпирическими, полученные в результате обработки экспериментальных данных, или оценочными, а входящие в описание аналитических моделей – базовыми, определяемыми по известным фундаментальным данным.

Решение проблемы достоверности моделей опирается на результаты экспериментальных исследований и моделирования динамики столкновений, в частности, по методу квазиклассических траекторий (МКТ) [7]. Результаты экспериментов и расчетов по МКТ приме-

няются при верификации моделей и для определения рекомендуемых значений параметров в эмпирических моделях.

При проведении вычислительных экспериментов эмпирические параметры подвергаются варьированию и сравнению с результатами физических экспериментов или с результатами МКТ. Подбирая новые значения эмпирических параметров из таких сравнений, можно добиться сочетания простоты формы модели с надежностью описания реальных явлений, чтобы получить определенные качественные и количественные оценки моделей и рекомендовать их для использования в конкретных прикладных задачах, которые диктуют свои условия. При этом учитываются ограничения, накладываемые на применение этих моделей, как в их авторской формулировке, так и выявленные при подборе параметров.

Например, на рис. 4 демонстрируется сравнение результатов расчета фактора неравновесности по модели Парка и по формулам модели Мачерета [1,4,5] с результатами, полученными по МКТ для обменной химической реакции  $\text{CO}(v) + \text{N} \rightarrow \text{CN}(w) + \text{O}$ . При этом в моделях использовались авторские значения эмпирических параметров ( $s=0,6$  – модель Парка,  $f_v=0,76$  – модель Мачерета). Численное сравнение результатов этих двух моделей с результатами МКТ позволили получить температурную зависимость параметров  $s$  и  $f_v$  от поступательной температуры  $T$  (рис.5, 6) для той же реакции.

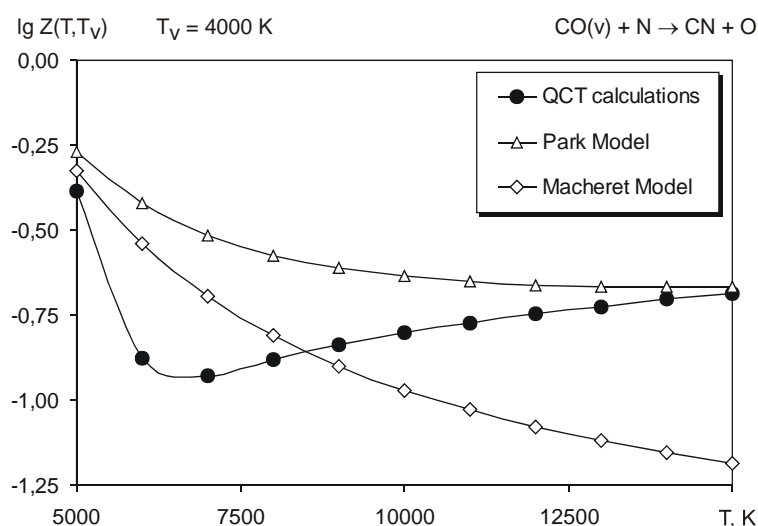


Рис.4 Сравнение значений фактора неравновесности, полученных по модели Парка и формулам Мачерета с результатами МКТ расчета



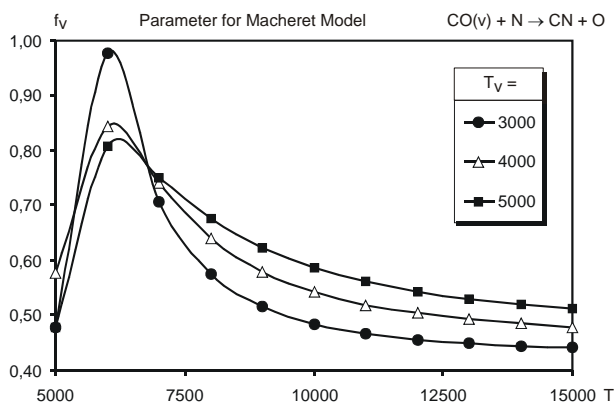


Рис.5 Эмпирический параметр  $f_v$  формул Мачерета как функция поступательной температуры  $T$  при трех значениях колебательной температуры  $T_v$ .

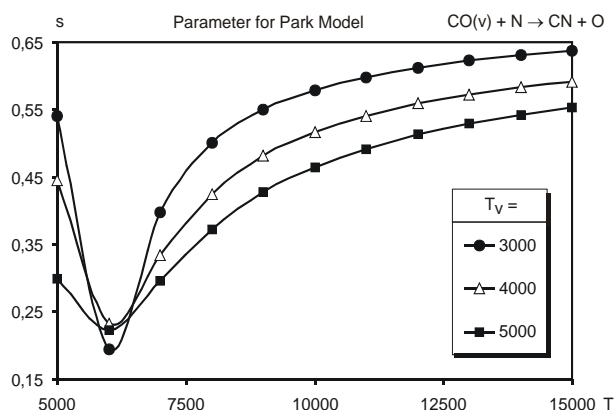


Рис.6 Эмпирический параметр  $s$  модели Парка как функция поступательной температуры  $T$  при трех значениях колебательной температуры  $T_v$ .

Установленная температурная зависимость позволяет выявить физическую природу эмпирических параметров и способствует модификации авторских моделей для выработки рекомендуемых моделей, наиболее эффективно и достоверно описывающих процессы, происходящие в различных средах.

Развитие и накопление фонда моделей, их анализ, экспертиза и модификация способствует решению прикладных газодинамических задач.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 05-01-00234).

## Литература

1. Физико-химические процессы в газовой динамике. Том 1. Динамика физико-химических процессов в газе и плазме // Под ред. Г.Г. Черного, С.А. Лосева. М.: Изд-во Мос. ун-та, 1995, 350 с.
2. Gordiets B.F., Losev S.A., Sergievskaya A.L., Kovach E.A. Computer Catalogue of Models for Thermal Nonequilibrium Chemical Kinetics // In: 6<sup>th</sup> International Symposium on Nonequilibrium Processes and Their Applications, August 31 – September 5, 2002, Minsk, Belarus, pp.31–35.
3. Лосев С.А., Сергиевская А.Л., Спичков А.В., Сергиевский Н.И. Реализация каталога математических моделей физико-химических процессов средствами Интернет, Отчет НИИМ МГУ, № 4793, 2005, 72с.
4. Ковач Э.А., Лосев С.А., Сергиевская А.Л. // Химическая физика, 1995, т.14, № 9, С.44–76.
5. Лосев С.А., Сергиевская А.Л., Ковач Э.А., Храпак Н.А. Моделирование физико-химических процессов в термически неравновесном реагирующем газе, Отчет НИИМ МГУ, № 4794, 2005, 414с.
6. Шаталов О.П. О диссоциации молекулярного кислорода в отсутствие колебательного равновесия // Физ. горения и взрыва, 1973, N5, С.699–703.
7. Погосбекян М.Ю. Моделирование динамики молекулярных реакций на высокопроизводительных многопроцессорных кластерах. Дисс. на соискание уч. степени к.ф.-м.н. М. Институт механики МГУ, 2005.