

УДК 519.63

ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ ПРЯМОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ
МЕТОДАМИ РОЗЕНБРОКА И МИШЕЛЬСЕНА ДЛЯ ЖЕСТКИХ
СИСТЕМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

Бакулев Андрей Сергеевич, студент группы 345

*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского
«ХАИ»*

Введение

Для систем дифференциальных уравнений, описывающих кинетику химических реакций, характерно наличие быстро и медленно меняющихся переменных, так как стадии реакций протекают с различными скоростями.

При решении обратных задач химической кинетики возникают ситуации, когда константы скоростей реакции принимают значения, отличные друг от друга на несколько порядков. Согласно определению понятия «жесткости» с точки зрения химии, мы можем сделать вывод, что они попадают в область, в которой система дифференциальных уравнений, описывающая реакцию, на отдельных интервалах времени протекания реакции, оказывается жесткой.

В теории численных методов доказано, что чем более вырожденным является Якобиан системы ОДУ, тем она более жесткая. То есть матрица Якоби является относительной мерой жесткости, и это ее свойство может быть использовано для наиболее оптимальной настройки численного метода. Когда определитель Якобиана, вне зависимости от значений функции и переменной, равен нулю, система имеет предельно высокую степень жесткости.

Стандартные явные численные методы зачастую не справляются с интегрированием таких систем, поскольку их решение требует исключительно малого значения шага численного метода, и приводят к накоплению ошибки, осцилляции скоростей стадий реакции, нарушению баланса. Таким образом, встает задача рассмотрения методов, способных решать жесткие задачи.

2.Применяемый метод

В ходе работы была рассмотрена реакция циклоалюминирования, где при температуре 30°C метод дает среднеквадратичную погрешность $\sigma=0,074$ и для любого момента выполняется неравенство:

$$|A^T x - C| < 0.0001.$$

Ниже приведена разностная схема метода Мишельсена 3-го порядка для автономных систем ОДУ:

$$y_{n+1} = y_n + R_1 p_1 + R_2 p_2 + R_3 2p_3,$$

$$\begin{aligned}
 p_1 &= h[E - haA(y_n)]^{-1}f(y_n), & p_1 &= h[E - haA(y_n)]^{-1}f(y_n), \\
 p_2 &= h[E - haA(y_n)]^{-1}f(y_n + b_2p_1), \\
 p_3 &= h[E - haA(y_n)]^{-1}f(b_{31}p_1 + b_{32}p_2),
 \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
 a &= 0.435867, b_2 = 0.75, & R_1 &= \frac{11}{27} - b_{31}, \\
 b_{31} &= -\frac{1}{6a}(8a^2 - 2a + 1), & R_2 &= \frac{16}{27} - b_{32}, \\
 b_{32} &= \frac{2}{9a}(6a^2 - 6a + 1), & R_3 &= 1,
 \end{aligned}$$

h – шаг интегрирования;

E – единичная матрица.

Результат можно увидеть на рисунке ниже (рис. 1):

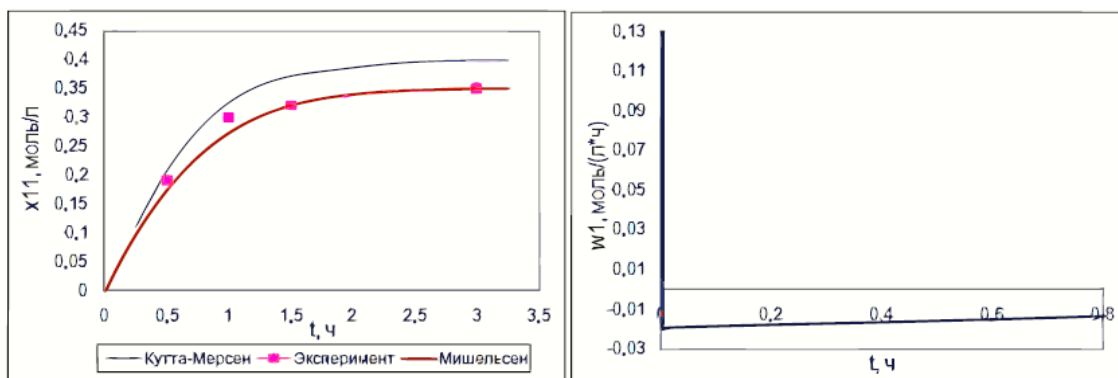


Рис. 1 Графики зависимостей концентрации вещества $(C_2H_5)Al(CH_2)CHR$ и скорости первой стадии реакции от времени при $t=30^\circ C$

3. Выводы

Таким образом, в зависимости от поставленной задачи, степени ее жесткости, степени вырожденности Якобиана, следует рассматривать различные численные методы, подбирая их оптимальные параметры, включающие в себя начальный, минимальный и максимальный шаг интегрирования и погрешность метода.