

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Болдырев, В. И. Мозжова. Кинетика и катализ, 1966, 7, 4.
2. В. Я. Росоловский, Н. В. Кривцов. ЖНХ, 1968, 13, 1.
3. F. Solimosy. Acta Chim. Acad. Sci. Hungary, 1968, 57, 1.
4. F. Solimosy, G. Braun. Acta. Chim. Acad. Sci. Hungary, 1967, 52, 1.
5. М. П. Славинский. Физико-химические свойства элементов. М.: Metallurgizdat, 1952.
6. N. M. Laurendeau, I. Glassman. Comb. Sci. Techn., 1972, 3, 2.

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ РАВНОВЕСНЫХ СОСТАВОВ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

М. М. Китаин, Е. И. Катин
(Ленинград)

Имеется большое разнообразие разработанных методов расчета равновесного состава продуктов сгорания и адиабатической температуры горения и обширная библиография по этому вопросу [1]. Однако сходимость этих методов не обоснована, и применение их к расчету многофазных систем обычно вызывает существенные трудности. Попытки сведения к гомогенной системе путем замены конденсированных продуктов газобразными, аппроксимирующими их свойства (например, адаптация принятого в [1] метода для многофазного случая методом «больших молекул»), — довольно эффективные искусственные приемы, не вскрывающие, однако, существа особенности многофазных систем.

Теоретической основой для построения вычислительных алгоритмов задачи отыскания равновесных составов при заданных значениях температуры T и давления p служит работа [2], где показано существование и единственность ее решения и эквивалентность минимизации термодинамических потенциалов и решения системы уравнений закона действующих масс. Следует отметить, что все эти результаты относятся к случаю гомогенных систем.

Цель настоящей работы — рассмотрение математической модели термодинамического равновесия многофазных многокомпонентных систем и получение результатов, близких к полученным в [2], построение вычислительного метода, позволяющего найти равновесный состав при произвольных значениях параметров.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Физический смысл рассматриваемой задачи сводится к следующему: по заданному элементарному составу исходного продукта или смеси продуктов определить, какие вещества и фазы и в каких количествах будут присутствовать при заданных термодинамических параметрах состояния p и T (или v и T) в условиях химического и фазового равновесия. Очевидно, рассматриваемый набор веществ и фаз, характеризующий конкретную термодинамическую систему, должен быть выбран заранее, так что включенный в последование набор и действительно присутствующий в решении могут не совпадать. В качестве исходных данных, кроме эквивалентной формулы исходного состава в виде $X_{b_1}^{(1)}, X_{b_2}^{(2)}, \dots, X_{b_n}^{(n)}$, где $X^{(i)}$ — обозначение i -го элемента, а b_i — количество его атомов, требуется знание термодинамических функций всех входящих в рассмотрение веществ.

Введем необходимые обозначения. Пусть исследуемая система содержит $q + 1$ фазу, состоящую из идеальной смеси идеальных m_k веществ, где k — номер фазы, причем $k = 0$ соответствует газовой фазе. Несмешивающиеся конденсированные вещества образуют фазу с $m_k = 1$.

Количество вещества будем характеризовать числом молей n_i , где i — порядковый номер при перечислении набора, а его химическую формулу — вектором Λ_i размерности n с координатами a_{ij} , задающими число атомов j -го сорта в i -м продукте. Пусть $\sum_{k=0}^q m_k = m$. Тогда из вариационного принципа термодинамики общее условие равновесия системы может быть сформулировано в виде требований минимизации ее термодинамического потенциала

$$F = \sum_{k=0}^q \sum_{i \in I_k} n_i \left(\ln \frac{n_i}{N_k} + G_i \right), \quad (1)$$

где I_k — множество номеров продуктов, принадлежащих к k -й фазе;

$$N_k = \sum_{i \in I_k} n_i;$$

G_i — функция T для $i \in I_k$, $k = 1, \dots, q$ и функция T и p для $i \in I_0$ при ограничениях на неизвестные n_i , следующих из закона сохранения вещества и их неотрицательности,

$$\sum_{k=0}^q \sum_{i \in I_k} a_{ij} n_i = b_j, \quad j = 1, \dots, n, \quad (2)$$

$$n_i \geq 0, \quad i \in I_k, \quad k = 0, 1, \dots, q. \quad (3)$$

Заметим, что при $n_i = 0$ функция F может быть доопределена по непрерывности, если положить $n_i [\ln(n_i/N_k) + G_i] = 0$.

Таким образом, полученная математическая формулировка относится к задачам математического программирования, откуда могут быть заимствованы некоторые понятия и термины. Так, вектор N размерности m с координатами n_i , удовлетворяющими (2), (3), назовем планом задачи, а решение — оптимальным планом. Пусть матрица A размерности $m \times n$ с вектор-столбцами A_i имеет ранг t . Тогда можно выбрать ровно t таких продуктов, что их вектора A_i линейно независимы. Такую совокупность векторов назовем базисом, а множество номеров их обозначим через B . Если $m > t$, что обычно имеет место, то остальные A_i могут быть выражены линейной комбинацией базисных векторов, что соответствует $m - t$ линейно независимым реакциям между продуктами рассматриваемой системы. Другими словами, если для $i \notin B$ $A_i = \sum_{j \in B} v_{ij} A_j$, то v_{ij} — стехиометрические коэффициенты реакции между i -м веществом и базисными продуктами. Для дальнейших рассуждений положим на область допустимых значений, определяемую (2), (3), некоторые условия регулярности:

1) она не пуста, т. е. задача обладает планом;

2) не требуется тождественного равенства нулю каких-либо n_i , т. е. для каждого i , $i \in I_k$, $k = 0, 1, \dots, q$ существует такой план $N^{(i)}$, что $n_i^{(i)} > 0$. С точки зрения физического смысла эти условия не снижают общности рассмотрения вопроса, а в дальнейшем будет указан алгоритмический способ проверки их выполнения.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ РАВНОВЕСИЯ

Если $t = m$, то область допустимых значений содержит единственный план, являющийся оптимальным, что исчерпывает все исследование, так как для его получения достаточно решить систему линейных уравнений.

Для $t < m$ с помощью простой замены переменных можно перейти к формулировке задачи, при которой сокращается число неизвестных до $m - t$, а ограничения на них принимают форму неравенств. Действитель-

но, пусть $N^{(0)}$ — какой-либо план задачи, тогда вектор N с координатами

$$n_i = n_i^{(0)} + \xi_i, \quad i \in \bar{I}_k, \quad k = 0, 1, \dots, q, \quad \bar{I}_k = I_k \setminus (I_k \cap B),$$

$$n_i = n_i^{(0)} - \sum_{k=0}^q \sum_{j \in \bar{I}_k} v_{ji} \xi_j, \quad i \in B$$

является планом при любом ξ_j , для которых

$$n_i^{(0)} + \xi_i \geq 0, \quad i \in \bar{I}_k, \quad k = 0, 1, \dots, q,$$

$$n_i^{(0)} - \sum_{k=0}^q \sum_{j \in \bar{I}_k} v_{ji} \xi_j \geq 0, \quad i \in B.$$

Новые переменные ξ_j имеют при этом смысл глубины превращения вещества j -й реакции. Для гомогенной системы, именно приравнивая нулю частные производные функции F по ξ_j , получим уравнения закона действующих масс, а поскольку минимум F достигается внутри области допустимых значений, то очевидна эквивалентность двух условий равновесия: минимизация F и решение системы уравнений закона действующих масс.

В случае многофазных систем возможность достижения минимума F на границе области допустимых значений не позволяет сводить задачу к решению системы уравнений типа закона действующих масс. Кроме того, в некоторых граничных точках, где $n_i = 0$ при всех $i \in I_k$, нарушается дифференцируемость функции F как функции многих переменных. Все это заставляет отказаться от традиционных путей рассуждения и использовать для исследования один из методов математического программирования — метод возможных направлений, что оправдывается существованием производной по направлению во всей области допустимых значений.

Воспользовавшись тем фактом [3], что необходимым и достаточным условием оптимальности плана является отсутствие из соответствующей точки области допустимых значений подходящего возможного направления, т. е. такого, производная по которому меньше нуля, можно получить (в предположении невырожденности оптимального плана) следующую совокупность требований, при выполнении которых и только тогда план N является решением задачи.

1. Для любого k либо все $n_i = 0$, $i \in \bar{I}_k$, либо все $n_i > 0$, $i \in I_k$. Полученное формальным путем это утверждение находится в соответствии с тем смыслом, который мы вкладываем в понятие фазы, так как отсутствие части продуктов означает рассмотрение некоторой другой фазы. Обозначим множество номеров фаз, для которых все $n_i = 0$, через K' , множество остальных через K .

2. Все $n_i > 0$, $i \in I_k$, $k \in K$ должны удовлетворять уравнениям типа закона действующих масс

$$\frac{n_i}{N_k} + G_i - \sum_{j \in B} v_{ij} \left(\ln \frac{n_j}{N_{k(j)}} + G_j \right) = 0, \quad i \in \bar{I}_k, \quad k \in K, \quad (4)$$

где $N_k = \sum_{i \in I_k} n_i$, индекс $k(j)$ означает зависимость индекса фазы от принадлежности к ней j -го базисного продукта. Если в (4) входят только газообразные вещества, то это просто обычные условия равновесия. Если в него входит единственный конденсированный продукт, представляющий самостоятельную фазу, то полученное соотношение равносильно требованию равенства парциального давления соответствующей ему газовой фазы давлению насыщенных паров. В случае смеси конденсатов (4) содержат условия, отвечающие закону Рауля.

3. Для всех $k \in K'$ должны выполняться соотношения

$$\sum_{i \in I_k} \exp \left(\sum_{j \in B} v_{ij} \left(\ln \frac{n_j}{N_{k(j)}} + G_j \right) - G_i \right) \leq 1. \quad (5)$$

Это условие требует, чтобы парциальные давления газообразных продуктов, соответствующих входящим в k -ю фазу конденсированным веществам, не превышали бы давлений насыщенных паров, но не сводится только к нему в случае наличия в ней нескольких продуктов.

Вырожденность оптимального плана, означающая присутствие в точке равновесия меньшего числа независимых компонентов, чем компонентность всей рассматриваемой системы, осложняет и получение критериев равновесия и их содержание. Существенным отличием такого случая является невозможность связать каждое включение в рассмотрение вещество некоторой реакцией с продуктами, имеющими отличные от нуля n_i в решении. Поэтому, хотя удалось получить по форме схожий с рассмотренным выше результат, проверка условий не сводится к вычислению некоторых соотношений, а требует решения вспомогательной системы уравнений. В конкретных задачах даже в редких случаях вырожденности решения можно обойтись довольно простыми рассуждениями, так что громоздкие общие результаты здесь не приведены.

РАССМОТРЕНИЕ НАРУШЕНИЯ ОДНОЗНАЧНОСТИ

Интуитивно ясный факт существования решения математически следует из достижимости непрерывной на ограниченной замкнутой области функции своего минимального значения. Довольно просто показать, что функция F есть выпуклая функция внутри области допустимых значений, причем строгая выпуклость нарушается тогда и только тогда, когда существуют два плана задачи N и \bar{N} такие, что

$$\frac{n_i - \bar{n}_i}{\lambda n_i + (1 - \lambda) \bar{n}_i} = \alpha_k, \quad (6)$$

$i \in I_k$, $\alpha_k > 0$ — постоянная, зависящая от k , $0 \leq \lambda \leq 1$. Поскольку условия (6) не могут иметь место для гомогенной газовой системы, решение в этом случае единственно.

Для многофазной постановки задачи возможность выполнения (6) и простые реальные ситуации наличия нескольких решений (например, при совпадении температуры системы с температурой плавления присутствующего в решении конденсированного продукта) требуют исследования нарушения однозначности оптимального плана. Цель такого рассмотрения — получение полных сведений о решении задачи, т. е. единственно ли оно и, если нет, то каким способом можно перебрать их все. Ясно, что ответ на эти вопросы невозможно получить на основании одних исходных данных без проведения решения, поэтому будем считать известным найденный любым путем оптимальный план. Для простоты рассуждений ограничимся невырожденным случаем.

Из линейности ограничений (2), (3) и выпуклости F сразу следует, что если существует два решения N и \bar{N} , то любой план $\bar{N} = \lambda N + (1 - \lambda) \bar{N}$ при $0 \leq \lambda \leq 1$ также является оптимальным. Используя однородность нулевого порядка всех выражений, входящих в полученные выше условия достижения наименьшего значения F , и соотношение (6), можно показать справедливость следующих утверждений:

I. Задача нахождения равновесия системы имеет несколько решений тогда и только тогда, когда существует решение с линейно зависимыми векторами C_k с координатами

$$C_{kj} = \sum_{i \in I_k} a_{ij} n_i, \quad j = 1, \dots, n, \quad k \in K,$$

n_i — компоненты оптимального плана.

II. Пусть \bar{N} — есть такой оптимальный план, что для всех $k \in K'$ условия (5) выполняются как строгие неравенства, а векторы C_k , $k \in K$,

связаны ровно r независимыми линейными соотношениями

$$\sum_{h \in K} \alpha_h^{(p)} C_h = 0, \quad p = 1, \dots, r.$$

Тогда все решения задачи образуют множество планов, задаваемых формулами

$$\begin{aligned} \bar{n}_i &= 0, \quad i \in I_h, \quad k \in K', \\ \bar{n}_i &= \sum_{p=1}^r \lambda_p \bar{n}_i (1 + t^{(p)} \alpha_h^{(p)}), \quad i \in I_h, \quad k \in K, \end{aligned}$$

где $t^{(p)}$ — произвольные числа из промежутков

$$\begin{aligned} \max_{\alpha_h^{(p)} > 0} \left(-\frac{1}{\alpha_h^{(p)}} \right) &\leq t^{(p)} \leq \min_{\alpha_h^{(p)} < 0} \left(-\frac{1}{\alpha_h^{(p)}} \right), \quad p = 1, \dots, r, \\ \sum_{p=1}^r \lambda_p &= 1, \quad \lambda_p \geq 0. \end{aligned}$$

III. Пусть N — некоторый невырожденный оптимальный план с множеством $K'' \subset K'$ индексов фаз, для которых выполняются соотношения

$$\sum_{i \in I_h} e^{a_i} = 1, \quad k \in K'',$$

$$a_i = \sum_{j \in B} v_{ij} \left(\ln \frac{n_j}{N_{h(j)}} + G_j \right) - G_i$$

и определены векторы $C_h, k \in K''$, с координатами

$$C_{hj} = \sum_{i \in I_h} a_{ij} e^{a_i}, \quad j = 1, \dots, n.$$

Пусть также существует ровно r независимых линейных соотношений

$$\begin{aligned} \sum_{h \in K''} \beta_h^{(p)} C_h + \sum_{h \in K} \alpha_h^{(p)} C_h &= 0, \quad p = 1, \dots, r, \\ \beta_h^{(p)} &\geq 0, \quad |\alpha_h^{(p)}| < 1. \end{aligned}$$

Тогда рассматриваемый в II план N с пустым множеством K'' может быть получен по следующим формулам:

$$\bar{n}_i = 0, \quad i \in I_h, \quad k \in K'/K'',$$

$$\bar{n}_i = \sum_{p=1}^r f_p \beta_h^{(p)} e^{a_i}, \quad i \in I_h, \quad k \in K'',$$

$$\bar{n}_i = \sum_{p=1}^r f_p (\alpha_h^{(p)} + 1) n_i, \quad i \in I_h, \quad k \in K, \quad f_p > 0, \quad \sum_{p=1}^r f_p = 1.$$

Таким образом по полученному любым способом решению можно выяснить, существуют ли зависимости между векторами C_h . Если их нет, то решение единственно, если же их можно построить, то формулы применимы для получения любого решения задачи. Следует заметить, что на самом деле величина r в условиях II и III не превосходит двух, так как каждая зависимость между векторами C_h связывает некоторым соотношением параметры p и T . Эти соотношения находятся в соответствии с правилом фаз Гиббса и теоремой Дюгема.

Наконец, заметим, что из приведенных рассуждений может быть получено необходимое условие неоднозначности решения, которое выразим через исходные величины, хотя проверка его и не всегда проста, т. е. должны существовать такие $n_i, i \in I_h, k = 0, 1, \dots, q$ и α_k , что выполняются (2), (3) и $\sum_{h=0}^q \alpha_h C_h = 0$. Нарушение однозначности решения означает

пребывание термодинамической системы в состоянии, называемом в [4] безразличным. Полученные результаты согласуются с приведенными в [5] и приобретают интересное толкование.

В заключение укажем один пример неоднозначности. Если для некоторой задачи набор включенных веществ допускает существование плана N такого, что $N_0 = 0$, т. е. возможно решение уравнений сохранения вещества только относительно конденсированных продуктов, то из (5) можно показать, что для заданной температуры найдется такое давление p^* , что для всех $p > p^*$ в точке равновесия будет отсутствовать газовая фаза. Действительно, $G_i, i \in I_0$ из (5) представлено в виде $G_i = G_i'(T) + \ln p$, а значит для выполнения (5) при $k = 0$ должно выполняться $p \geq f(T, \{n_j\}), j \in B$, а f — непрерывная функция на ограниченной замкнутой области. Для самого же p^* система будет находиться в безразличном состоянии.

МЕТОД РЕШЕНИЯ

Имея четкую математическую формулировку задачи, можно выбрать разработанные в вычислительной математике общие методы ее решения. Но обычно общие методы, пригодные к решению целого класса задач, плохо используют особенности конкретной задачи, чем ценны частные методы, привлекающие ее физический смысл. Отличительная черта предлагаемого метода состоит в том, что его общие математические идеи допускают четкую физическую трактовку. Речь идет о выпуклом симплексном методе [6], на каждом итерационном шаге которого приводится к равновесию наиболее отклоняющаяся от него реакция, связывающая небазисный продукт с базисными. В [1] такие методы названы методами ступенчатого равновесия.

Обоснование сходимости итерационного процесса к решению может вызвать затруднение только потому, что минимизируемая функция F недифференцируема в некоторых точках области допустимых значений. Однако учитывая, что эти точки лежат на границе области, можно убедиться в том, что алгоритм приводит к построению последовательности планов, сколь угодно близких к решению, хотя иногда используемые в симплексном методе критерии окончания итераций могут не удовлетворяться. Это означает, что следует ввести дополнительное условие достижения решения, которое может носить чисто алгоритмический характер проверки близости двух последовательных приближений. Для контроля правильности полученного результата можно проверить условие отсутствия в решении тех фаз, для которых исчезающе малы значения n_i .

Как обычно, при реализации метода имеют место некоторые алгоритмические отклонения, не нарушающие его сходимости. Прежде всего для данного типа задач целесообразно использование модифицированного симплексного метода, поскольку в целочисленной матрице A большое число нулевых элементов. Существенное сокращение вычислительных затрат и упрощение алгоритма связано с отказом от точного выбора базиса на каждом шаге. Если изменение в базисе производить только при сравнении его с уточненным на этом шаге n_i , то можно максимально приблизить метод к линейному симплекс-методу, при этом не требуется ни определения из всех продуктов базиса, ни обращения матрицы его, а очень просто преобразуется симплексная таблица, и базис, тем не менее, довольно быстро устанавливается. Наконец, можно не стремиться к точному приведению к равновесию отдельной реакции, а ограничиться конечным шагом в направлении, ведущем к нему. Кроме того, для очень малых значений n_i можно вести вычисления с их логарифмами, если отнести все отклонение от равновесия в i -й реакции только к неточности величины n_i , что почти справедливо, учитывая малость добавки к базисным продуктам.

Остановимся на способе получения начального плана задачи, необходимого для работы метода, т. е. такого, у которого $n_i > 0$. Если в набор продуктов входят атомарные газообразные вещества для всех элементов, присутствующих в системе, то можно указать простой способ построения начального плана. Определим некоторые величины μ и $\alpha_j, j = 1, \dots, n$,

из условий $\alpha_j = \sum_{i=1, \dots, m; i \notin I} a_{ij}$, где I — множество номеров атомарных газообразных продуктов,

$$\mu = \min_j \left(\frac{b_j}{\alpha_j + 1} \right).$$

Тогда, полагая $n_i^{(0)} = \mu$ для $i \notin I$ и $n_i^{(0)} = b_j - \mu \alpha_j$, $i \in I$ получим требуемый план $N^{(0)}$.

Видно, что $n_i^{(0)}$, $i \in I$ могут быть взяты в качестве базисных переменных, а матрица из соответствующих им A_i единичная и совпадает с обратной, что существенно упрощает преобразование симплексной таблицы. В том случае, когда в набор включены не все атомарные продукты, используем развитый в линейном программировании прием построения «искусственного базиса», т. е. введем недостающие атомарные продукты с померами, образующими множество $B' \subset B$, полагая G_j , $j \in B'$ достаточно большими положительными числами. Тогда, поскольку существует план таким способом расширенной задачи, применение симплексного метода обеспечивает построение оптимального плана, в котором каждая из «искусственных» переменных за счет выбора G_j , $j \in B'$ может быть сделана сколь угодно малой. Если же решение расширенной задачи содержит, по крайней мере, одну из «искусственных» переменных в ощутимом количестве, то первоначальная задача не обладает планами.

Таким образом, предполагаемый способ построения начального плана решения задачи дает возможность получить полный ответ на нее, включая проверку наложенных ранее условий регулярности области допустимых значений.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТОЧКИ РАВНОВЕСИЯ

Ограничиваясь случаем невырожденного оптимального плана, получим сформулированные выше требования к нему. Покажем сначала справедливость следующих утверждений.

З а м е ч а н и е. Существует такой план решения задачи, что все его координаты $n_i > 0$. Из предположенных свойств регулярности области допустимых значений для единственного плана это очевидно, а в противном случае, взяв линейную комбинацию планов N_i , для каждого из которых $n_i > 0$,

$$N = \sum_{i=1}^m \lambda_i N_i, \quad \sum_{i=1}^m \lambda_i = 1, \quad \lambda_i > 0,$$

также являющуюся планом в силу выпуклости области допустимых значений, завершим доказательство.

У т в е р ж д е н и е 1. Оптимальный план не может содержать $n_i = 0$, $i \in I_h$, $N_h > 0$. Покажем это, обозначив через \bar{N} оптимальный план, а N — план со всеми положительными координатами.

Рассмотрим функцию одной переменной

$$\psi(\lambda) = F(\lambda N + (1 - \lambda) \bar{N}).$$

Тогда

$$\psi'_{\lambda} = \sum_{h=0}^q \sum_{i \in I_h} (n_i - \bar{n}_i) \left(\ln \frac{\lambda n_i + (1 - \lambda) \bar{n}_i}{\lambda N_h + (1 - \lambda) \bar{N}_h} + G_i \right),$$

функция $\psi(\lambda)$ определена и непрерывна на промежутке $[0, 1]$ и внутри его дифференцируема. Для любого значения λ из области $[0, 1]$ по теореме о среднем существует θ ($0 < \theta < \lambda$) такое, что $\psi(\lambda) = \psi(0) + \psi'(\theta) \cdot \lambda$.

Если, хотя бы для одного i справедливо $\bar{n}_i = 0, N_k \geq 0$, то $\psi'(\lambda) \rightarrow -\infty$ при $\lambda \rightarrow 0$. Это означает, что можно выбрать такое $\bar{\lambda} > 0$, чтобы $\psi'(\theta) < 0$ для всех $0 \leq \lambda \leq \bar{\lambda}$, т. е. $F(\bar{\lambda}N + (1 - \bar{\lambda})\bar{N}) < F(N)$, что противоречит оптимальности \bar{N} .

Для дальнейших рассуждений введем некоторые обозначения. Определим функционалы

$$\varphi_k(X) = \sum_{i \in I_k} n_i \left(\ln \frac{n_i}{N_k} + G_i \right) \quad \text{и}$$

$$\varphi(X) = \sum_{i \in B} n_i \left(\ln \frac{n_i}{N_{k(i)}} + G_i \right),$$

где

$$n_i = n_i^0 + x_i \quad \text{для } i \in \bar{I}_k, \quad k = 0, 1, \dots, q,$$

$$n_i = n_i^0 - \sum_{k=0}^q \sum_{j \in \bar{I}_k} v_{ij} x_j, \quad i \in B,$$

n_i^0 — координаты некоторого (начального) плана. Если теперь оптимальному плану \bar{N} соответствует некоторый вектор ξ , то возможное направление, задаваемое вектором S , должно удовлетворять условию $S_i \geq 0$ для $i \in I_k, k \in K'$ и произвольных координат для остальных индексов.

Условие оптимальности \bar{N} требует отсутствия подходящего возможного направления, т. е. такого, чтобы производная от F по которому была бы отрицательна. Она вычисляется по формуле

$$\frac{dF}{dS} = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{1}{\lambda} \left\{ \sum_{k=0}^q [\varphi_k(\xi + \lambda S) - \varphi_k(\xi)] + \varphi(\xi + \lambda S) - \varphi(\xi) \right\}.$$

Из утверждения 1 следует, что для выбора подходящего направления требуется, чтобы для любого $k \in K'$ либо все $n_i > 0, i \in \bar{I}_k$, либо $n_i = 0$. Тогда ясно, что можно ограничиться рассмотрением только случая $S_i > 0, i \in I_k, k \in K'$, так как для альтернативного варианта $\varphi_k(\xi + \lambda S) - \varphi_k(\xi) = 0$ при любом λ . Применяя к разностям под знаком суммы вновь теорему о среднем, получаем

$$\frac{dF}{dS} = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{1}{\lambda} \left[\sum_{k=0}^q \frac{d\varphi_k}{d\lambda} \Big|_{\theta} + \frac{d\varphi}{d\lambda} \Big|_{\theta} \right] \lambda, \quad 0 \leq \theta \leq \lambda$$

или

$$\frac{dF}{dS} = \lim_{\theta \rightarrow 0} \left[\sum_{k=0}^q \frac{d\varphi_k}{d\lambda} + \frac{d\varphi}{d\lambda} \right] \Big|_{\lambda=\theta},$$

так как

$$\frac{d\varphi_k}{d\lambda} = \sum_{i \in \bar{I}_k} \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \frac{dx_i}{d\lambda} = \sum_{i \in \bar{I}_k} \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} S_i,$$

$$\frac{\partial \varphi_k}{\partial x_j} = \sum_{i \in \bar{I}_k} \frac{\partial \varphi_k}{\partial n_i} \frac{\partial n_i}{\partial x_j} = \sum_{i \in \bar{I}_k} \left(\ln \frac{n_i}{N_k} + G_i \right) \frac{\partial n_i}{\partial x_j} =$$

$$= \sum_{i \in \bar{I}_k} \left(\ln \frac{n_i}{N_k} + G_i \right) = \ln \frac{n_j}{N_k} + G_j,$$

$$\frac{\partial \varphi}{\partial x_j} = \sum_{i \in B} \frac{\partial \varphi}{\partial n_i} \frac{\partial n_i}{\partial x_j} = \sum_{i \in B} \left(\ln \frac{n_i}{N_{k(i)}} + G_i \right) \frac{\partial n_i}{\partial x_j} = \sum_{i \in B} v_{ij} \left(\ln \frac{n_i}{N_{k(i)}} + G_i \right).$$

Теперь легко видеть, что

$$\lim_{0 \rightarrow 0} \frac{d\varphi_h}{d\lambda} = \begin{cases} \ln \frac{\bar{n}_i}{\bar{N}_h} + G_i, & k \in K, \\ \ln \frac{S_i}{S_h} + G_i, & k \in K', \quad S_h = \sum_{i \in I_h} S_i. \end{cases}$$

Тогда

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dS} &= \sum_{h \in K} \sum_{i \in I_h} S_i \left[\ln \frac{n_i}{N_h} + G_i - \sum_{j \in B} v_{ij} \left(\ln \frac{n_j}{N_{k(j)}} + G_j \right) \right] + \\ &+ \sum_{h \in K'} \sum_{i \in I_h} S_i \left[\ln \frac{S_i}{S_h} + G_i - \sum_{j \in B} v_{ij} \left(\ln \frac{n_j}{N_{k(j)}} + G_j \right) \right]. \end{aligned}$$

Величина $G_i - \sum_{j \in B} v_{ij} \left(\ln \frac{n_j}{N_{k(j)}} + G_j \right)$ не зависит от направления S , и если обозначить ее через \bar{G}_i , то последняя сумма может быть записана так:

$$\psi_h = \sum_{i \in I_h} S_i \left(\ln \frac{S_i}{S_h} + \bar{G}_i \right).$$

Представим ψ_h в виде суммы двух функций

$$\psi_h = \psi_h^{(1)} + \psi_h^{(2)},$$

где $\psi_h^{(1)} = \sum_{i \in I_h} S_i \left(\ln \frac{S_i}{S_h} + \bar{G}_i - \Delta \right)$; $\psi_h^{(2)} = \Delta \cdot S_h$; Δ — некоторая по-

стоянная. Тогда $\psi_h^{(1)}$ — выпуклая функция, причем ее минимум достигается внутри области допустимых значений, если равны нулю ее частные производные

$$\frac{\partial \psi_h^{(1)}}{\partial S_i} = \ln \frac{S_i}{S_h} + \bar{G}_i - \Delta = 0,$$

что выполняется всегда при выборе значения

$$\Delta = \ln \left[1 / \sum_{i \in I_h} \exp(\bar{G}_i) \right].$$

Отсюда видно, что если $\sum_{i \in I_h} \exp(\bar{G}_i) \leq 1$, то $\Delta \geq 0$, $\psi_h^{(1)} \geq 0$ (так как ее минимум равен нулю), $\psi_h^{(2)} \geq 0$, т. е. $\psi_h \geq 0$. В противном случае можно показать существование $S_i > 0$ таких, что ψ_h будет меньше нуля, поскольку $\psi_h^{(2)} < 0$. Из последнего представления $\frac{dF}{dS}$ и приведенных рассуждений следует

Утверждение 2. Чтобы план \bar{N} являлся оптимальным, т. е. не существовало бы подходящих возможных направлений, необходимо и достаточно, чтобы

- а) для $k \in K$ обращались в нуль коэффициенты перед S_i ,
- б) для $k \in K'$ выполнялось соотношение $\sum_{i \in I_h} \exp(\bar{G}_i) \leq 1$.

Достаточность этих условий очевидна, а необходимость подтверждается возможностью при отличии от нуля хотя бы одного из коэффициентов в первом случае (при $i = i_0$) выбора подходящего направления с $S_i = 0$ для всех i , кроме i_0 , а S_{i_0} со знаком, противоположным этому коэффициенту. Для второго случая уже было показано, что нарушение условия ведет к существованию подходящего направления.

Таким образом показана справедливость сформулированных в основном тексте признаков идентификации точки равновесия термодинамической многокомпонентной многофазной системы.

Поступила в редакцию 6/VII 1982,
после доработки — 28/III 1983

ЛИТЕРАТУРА

1. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Т. 1. М., 1971.
2. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1938, 12, 685.
3. Г. Зойтендейк. Методы возможных направлений. М.: ИЛ, 1965.
4. P. Duham. J. Phys. Chem., 1898, 2, 31.
5. И. Пригожин, Р. Дефэй. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
6. У. И. Зангвилл. Нелинейное программирование. М.: Советское радио, 1973.

ВЗРЫВНОЕ ГОРЕНИЕ СЕРЫ

(вопросы теории)

А. П. Шелякин

(Воронеж)

В [1] замечено, что горение капель серы сопровождается выбросами пламени. Этот процесс идет очень интенсивно и приводит к быстрому выгоранию капли. Причиной процесса является перегруппировка молекулы серы при повышении температуры внутри капли, вследствие чего на одной из стадий выделяется значительное количество тепла, и реакция переходит в цепную, энергетически разветвленную [2]. Оболочка капли удерживает образовавшиеся внутри нее пары только до определенного времени, затем она рвется, и пары серы выбрасываются наружу. При пересечении поверхности горения они воспламеняются, и наблюдается непрерывный процесс горения капли серы с выбросами пламени. Такой вид горения получил название взрывного в отличие от обычного диффузионного, протекающего без выбросов.

Опыты по горению проводились с элементарной серой повышенной чистоты с содержанием примесей менее 0,04%. Эти примеси являются легколетучими компонентами, поэтому они не смогут оказать определяющего влияния на процесс горения.

Таким образом, капля серы горит сразу двумя способами — на диффузионный режим горения накладывается взрывной, причем выгорание массы капли во взрывном режиме происходит интенсивнее, чем в обычном диффузионном. Схемы обоих режимов горения представлены в работе [2].

Ранее исследована скорость горения капель серы при избыточном давлении окружающей среды от 0 до 1,5 МПа [3] и температурах от 500 до 1200°C [4]. С помощью давления удалось отделить взрывное горение от диффузионного и определить скорость каждого из этих процессов в отдельности. Однако полученные экспериментальные результаты еще не получили строгого математического объяснения. Настоящая работа восполняет этот пробел и теоретически описывает протекание диффузионного процесса горения с учетом взрывного. Работа опирается на теорию диффузионного горения капли Варшавского.

Уравнение теплового баланса для капли серы имеет следующий вид:

$$M[q_n - q_v + c_n(T - T_n)] = 4\pi r^2 \lambda \cdot dT/dr, \quad (1)$$

где M — масса капли, выгорающая в единицу времени; q_n — теплота испарения серы; q_v — количество тепла, выделяемое при перегруппировке молекулы серы; c_n — удельная теплоемкость паров серы; λ — теплопроводность жидкой серы; T — текущая температура; r — текущий радиус