

УДК 519.615:519.65

МИНИМИЗАЦИЯ СВОБОДНОЙ ЭНЕРГИИ ГИББСА
МЕТОДОМ ПРОДОЛЖЕНИЯ РЕШЕНИЯ ПО ПАРАМЕТРУ

С.И. Фадеев

В в е д е н и е

Проблема определения термодинамического равновесия присутствует при математическом моделировании многих процессов. Так, математическую модель высокотемпературных газофазных реакторов с хорошим приближением можно представить как задачу о минимизации свободной энергии Гиббса. Поскольку температура в реакторе достаточно высока, то можно предположить, что на выходе реактора мы имеем равновесную идеальную смесь. При этом отпадает необходимость в задании набора химических реакций. Температура и равновесный состав смеси здесь полностью определяется из минимизации свободной энергии Гиббса [1]. Хорошо известны и многие другие примеры.

В данной работе предлагается вариант численного метода поиска минимума функции $G(x)$ - свободной энергии Гиббса, отнесенной к произведению $R \cdot T$ [2],

$$G(x) = \sum_{j=1}^{MA} x_j \cdot [c_j + \ln(x_j)] - q \cdot \ln(q), \quad q = \sum_{j=1}^{MA} x_j, \quad (1)$$

при ограничениях типа равенств, представляющих материальные балансы:

$$\sum_{j=1}^{MA} D_{ij} \cdot [x_j - y_j] = 0, \quad i = \overline{1, LR}, \quad LR < MA. \quad (2)$$

Здесь:

MA - количество веществ смеси;

LR - число различных атомов смеси;

x_j - компоненты вектора веществ смеси x в молях, $j = \overline{1, MA}$;

c_{ij} - термодинамические функции температуры и давления как компоненты вектора c при изобаро-изотермическом процессе, $j = \overline{1, MA}$;

y_j - компоненты вектора веществ y задаваемой смеси в молях, $j = \overline{1, MA}$;

D_{ij} - компоненты атомной матрицы D , $i = \overline{1, LR}$, $j = \overline{1, MA}$;

R - универсальная газовая постоянная;

T - температура смеси.

Уравнение (2) запишем в виде

$$D \cdot x = s, \quad s = D \cdot y, \quad (3)$$

где s - вектор с компонентами s_i , $i = \overline{1, LR}$. Предполагается, что D - матрица полного ранга.

Мы будем считать известными зависимости c_j от температуры T , равно как и зависимости от T компонент h_j вектора энтальпии h :

$$dc/dT = -h(T)/(R \cdot T^2), \quad dh/dT = C_p(T), \quad (4)$$

где C_p - вектор теплоемкостей с компонентами C_{pj} , $j = \overline{1, MA}$.

Нас будет интересовать как изотермический процесс, в котором T принадлежит интервалу температур $[TEMP_L, TEMP_R]$, так и адиабатический процесс. В случае адиабатического равновесия температура T определяется из условия теплового баланса:

$$\sum_{j=1}^{MA} x_j \cdot h_j(T) = \sum_{j=1}^{MA} y_j \cdot h_j(T_0), \quad (5)$$

где сумма справа соответствует заданной температуре T_0 .

Существует большое число публикаций по рассматриваемой проблеме (например, [3], где дается обзор литературы). Тем не менее, в данной работе мы хотели бы обратить внимание на возможность эффективного применения метода продолжения решения по параметру для численного исследования системы нелинейных уравнений, которая определяет безусловный минимум выпуклой функции после введения множителей Лагранжа в связи с (1), (3). При этом используется вариант метода Ньютона, включающий контроль за нормой невязок на итерациях и способ задания начального приближения, с учетом особенностей рассматриваемой задачи. Важную роль играет и предлагаемый способ адаптации шага по параметру. Отметим, что метод продолжения решения по параметру успешно использовался нами при изучении многих нелинейных проблем [4].

Идея метода продолжения решения по параметру состоит в том, что полная информация о поведении изотермически равновесной смеси в зависимости от температуры T может быть получена за конечное число шагов, покрывающих интервал $[TEMP_L, TEMP_R]$, и при относительно небольшом числе итераций в целом. Это достигается за счет использования производных решения задачи минимизации функции по параметру T в сочетании с адаптацией шага. Обладая решением и производными решения в узлах сетки по T , сформированной в процессе продолжения решения по параметру, мы имеем возможность приближенно восстановить решение при любом T на основе сплайн-интерполяции эрмитовыми кубическими сплайнами. При необходимости приближенное решение уточняется по методу Ньютона за малое число итераций, благодаря близости начального приближения к точному решению.

В случае адиабатического процесса указанная процедура является первым этапом численного исследования (1), (3), (5) и включает построение функции

$$\text{HEAT}(T) = \sum_{j=1}^{MA} x_j \cdot h_j(T) - \sum_{j=1}^{MA} y_j \cdot h_j(T_0) \quad (6)$$

вместе с производной $d\text{HEAT}/dT$. После локализации окрестности нуля $\text{HEAT}(T)$ искомое значение T эффективно находится по методу Ньютона. Информация, полученная на первом этапе, может быть использована с той же эффективностью для поиска адиабатического равновесия смеси при других значениях T_0 .

Важно отметить, что предлагаемый способ продолжения решения по параметру, позволяет автоматически выделить интервал по T , на котором метод Ньютона остается эффективным, т.е. обозначить границу значений T , за которой следует учитывать "овражность" квадратичных форм в окрестности минимума функции (1).

Заметим, что при описании алгоритма мы не прибегаем к методам теории выпуклого программирования [5].

Изотермическое равновесие

Воспользуемся множителями Лагранжа u_i , $i = \overline{1, LR}$, для преобразования (1), (3) к задаче о безусловной минимизации функции $F(x, u) = G(x) + \langle u, s - D \cdot x \rangle$, где u - вектор, составленный из множителей Лагранжа, $\langle \cdot, \cdot \rangle$ - скалярное произведение векторов. Условия минимума $F(x, u)$ имеют вид:

$$c_j + \ln(x_j/q) - \sum_{k=1}^{LR} D_{kj} \cdot u_k = 0, \quad j = \overline{1, MA}, \quad (7)$$

$$s_i - \sum_{j=1}^{MA} D_{ij} \cdot x_j = 0, \quad i = \overline{1, LR}. \quad (8)$$

Из равенства (7) следует, что

$$x_j = q \cdot X_j(u), \quad X_j(u) = \exp[-c_j + \sum_{k=1}^{LR} D_{kj} \cdot u_k]. \quad (9)$$

Подставив выражения x_j из (9) в (8), получим условия минимума

в виде системы нелинейных уравнений относительно множителей Лагранжа и параметра q , которые представим в виде векторного уравнения

$$q \cdot D \cdot X(u) = s \quad (10)$$

и скалярного уравнения

$$\sum_{j=1}^{MA} X_j(u) = 1. \quad (11)$$

Здесь $X(u)$ - вектор с компонентами $X_j(u)$, $j = \overline{1, MA}$. Решение системы (10)-(11) определяет компоненты x_j согласно (9).

Заметим, что система (10) выражает условия минимума функции

$$\Phi(u, q) = q \cdot \left[\sum_{j=1}^{MA} X_j(u) - 1 \right] - \langle s, u \rangle \quad (12)$$

в зависимости от параметра q . Легко показать, что $\Phi(u, q)$ - строго выпуклая функция на всем LR -мерном евклидовом пространстве по u при $q > 0$. Отсюда следует, что функция $\Phi(u, q)$ имеет единственный минимум, определяемый решением системы (10).

Действительно, обозначим через A симметрическую матрицу вторых производных функции $\Phi(u, q)$ при $q = 1$:

$$A(u) = D \cdot \begin{bmatrix} X_1(u) & & \\ & \ddots & \\ & & X_{MA}(u) \end{bmatrix} \cdot D^T \equiv D \cdot \Lambda(u) \cdot D^T. \quad (13)$$

В силу того, что $X_j(u)$; $j = \overline{1, MA}$, положительны, квадратичная форма $\langle A \cdot z, z \rangle$ строго положительна для всех ненулевых векторов z , что показывается непосредственно. Имеем:

$$\langle A \cdot z, z \rangle = \langle \Lambda \cdot D^T \cdot z, D^T \cdot z \rangle = \langle \Lambda \cdot v, v \rangle,$$

где $v = D^T \cdot z$. Так как столбцы матрицы D^T линейно независимы, то $v = 0$ только в том случае, если $z = 0$. Таким образом,

для всех $z \neq 0$ $\langle A \cdot z, z \rangle = \sum_{j=1}^{MA} X_j(u) \cdot v_j^2 > 0$. Тем самым доказана строгая положительность матрицы A , а вместе с этим и строгая выпуклость функции $\Phi(u, q)$ при любом $q > 0$.

Приведем непосредственное доказательство известного факта о том, что система (10)-(11) имеет решение и при этом единственное.

Пусть при некотором значении $q > 0$ найдено решение $u(q)$ системы (10) вместе с производной du/dq :

$$q \cdot A \cdot \frac{du}{dq} = -D \cdot X, \quad (14)$$

где $A = A(u(q))$, $X = X(u(q))$. В силу (10) имеем $D \cdot X = s/q$ и поэтому решение системы (14) можно записать в виде:

$$\frac{du}{dq} = -\frac{B \cdot s}{q^2}, \quad (15)$$

где $B = A^{-1} > 0$, так как $A > 0$. Определим функцию $f(q)$ на решениях системы (10):

$$f(q) = \sum_{j=1}^{MA} X_j(u, q) - 1. \quad (16)$$

Можно показать, что df/dq строго меньше нуля. Действительно, дифференцируя (16) с учетом (15), имеем

$$\frac{df}{dq} = \sum_{j=1}^{MA} X_j(u(q)) \cdot \sum_{k=1}^{LR} D_{kj} \cdot \frac{du_k}{dq}.$$

Поменяв здесь порядок суммирования и подставив выражения du/dq , получаем:

$$\frac{df}{dq} = -\frac{\langle B \cdot s, s \rangle}{q^3} < 0, \quad q > 0,$$

так как B - положительная определенная матрица, а вектор s отличен от нулевого. Таким образом, $f(q)$ - монотонно убывающая по q функция.

Отметим, что все ненулевые компоненты матрицы D по их физическому смыслу обязаны быть положительными, равно как и ненулевые компоненты вектора u . Из определения в (3) компонент вектора s , а также из вида системы (10) следует, что все компоненты вектора s должны быть больше нуля. Поэтому при стремлении в (10) параметра q к бесконечности компоненты вектора $X(u)$ на решениях должны стремиться к 0, а $f(\infty) = -1$. При стремлении параметра q к 0 функция $f(q)$, очевидно, стремится к бесконечности. Тем самым доказано утверждение, что функция $f(q)$, монотонно убывая, только один раз принимает нулевое значение, а соответствующее этому значение q и $u(q)$ являются решением системы (10)-(11).

Привлекательной стороной преобразования проблемы к минимизации функции (12) с последующим определением параметра q несомненно является то, что ищется безусловный минимум строго выпуклой функции, определенной всюду. При этом, обращаясь к методу Ньютона, мы имеем возможность взять, вообще говоря, любое начальное приближение. Так в качестве стартового значения параметра q естественно выбрать сумму компонент вектора u , а затем, получив решение системы (10) при стартовом значении параметра q , использовать производные du/dq для предсказания начального приближения решения, сделав шаг по параметру q , и т.д., с последующим переходом от метода продолжения решения по параметру q непосредственно к определению корня $f(q) = 0$ по методу Ньютона. При этом учитываются границы корня, которые фиксируются в процессе продолжения решения по параметру. Формальное обоснование такого подхода мы привели только что.

Вместе с тем у нас нет оснований отказываться от применения метода Ньютона непосредственно к системе (10)-(11), позаботившись о выборе начального приближения для компонент вектора u и параметра q . К изложению варианта задания начального приближения, учитывающего особенности минимизируемой функции (12), мы и переходим.

Метод Ньютона. Выбор начального приближения.

Свойства выпуклости и дифференцируемости функции (12) свидетельствуют в пользу выбора метода Ньютона как средства численного решения системы (10)-(11). Однако, во многих конкретных моделях минимизируемая функция характеризуется высокой степенью "овражности", т.е. собственные числа матрицы вторых производных функции резко различаются по величине почти всюду в области ее определения [6]. Иными словами, при решении системы (10)-(11) по методу Ньютона матрицы Якоби на итерациях оказываются плохо обусловленными. В результате применение метода Ньютона может оказаться эффективным только в относительно небольшой окрестности точки минимума. Предположив, что такая окрестность существует, обычно используют различного рода градиентные методы минимизации с целью достижения указанной окрестности, и лишь затем, получив достаточно близкое к решению системы начальное приближение, обращаются к методу Ньютона. Нам предлагается следующий способ задания начального приближения, который хорошо зарекомендовал себя при расчетах многих равновесных моделей.

Обратившись к системе (10)-(11), заметим, что условие (11) может быть выполнено только в том случае, если все $X_j < 1$, $j = \overline{1, MA}$. Отсюда следует, что компоненты вектора u , доставляющие решение системы, удовлетворяют ограничениям:

$$\sum_{k=1}^{LR} D_{kj} \cdot u_k - c_j \leq 0, \quad j = \overline{1, MA},$$

или

$$D^T \cdot u - c \leq 0. \quad (17)$$

Для определения вектора u , удовлетворяющего условиям (17), рассмотрим те значения u_k , $k = \overline{1, LR}$, при которых функция $Q(u) =$

$= \langle D^T \cdot u - C, D^T \cdot u - C \rangle$ принимает минимальное значение согласно методу наименьших квадратов. Как известно, в этом случае вектор u удовлетворяет условию:

$$D \cdot D^T \cdot u = D \cdot C. \quad (18)$$

Очевидно, что при определении вектора u по методу наименьших квадратов, вообще говоря, не все неравенства (17) окажутся выполненными. Поэтому предлагается процедура выхода на границу области, задаваемой условиями (17), что затем и дает нам достаточно хорошее начальное приближение положения минимума функции (12), используемое в методе Ньютона.

Пусть $v_i, i = \overline{1, LR}$, - компоненты вектора v , удовлетворяющие условию:

$$\sum_{i=1}^{LR} D_{ij} \cdot v_i - c_j = 0, \quad (19)$$

где j - номер неравенства (17), которое не выполняется, если

u - вектор нормального решения, т.е. $\sum_{i=1}^{LR} D_{ij} \cdot u_i - c_j > 0$. Обо-

значим через d_i компоненты вектора d , совпадающие с D_{ij} . Тогда за уточненное значение компонент вектора u , как начального приближения решения системы (10)-(11), мы будем принимать компоненты $w_i, i = \overline{1, LR}$, вектора w , доставляющие условный минимум функции $P(v): P(v) = \langle v-u, v-u \rangle, \langle d, v \rangle - c_j = 0$. Очевидно, компоненты вектора w вычисляются по формуле:

$$w = u - d \cdot \frac{\langle d, u \rangle - c_j}{\langle d, d \rangle}.$$

Полагая $u = w$, повторим этот процесс для очередного значения j и так далее, пока не будут выполнены все неравенства (17).

Понятен геометрический смысл предлагаемого способа задания начального приближения решения системы (10)-(11). Получив

точку u в окрестности решения, мы затем последовательно находим проекцию u на гиперплоскость (19), полагаем $u = w$, и так далее, добиваясь выполнения условий (17).

Метод Ньютона. Итерации

Как уже отмечалось, несмотря на выпуклость и дифференцируемость функции (12), формальное обращение к методу Ньютона для численного решения системы (10)-(11) может привести к плохой сходимости или даже расходимости итерационного процесса, что, возможно, является следствием плохой обусловленности матрицы Якоби на итерациях, либо плохой квадратичной аппроксимацией функции уже при небольших изменениях аргумента. Ответной реакцией на эти проблемы могут служить использование сдвига вправо спектра положительно определенной симметрической матрицы $A(u)$ (13) на достаточно малое положительное число и контроль за нормой вектора поправок для приближений на итерациях. Остановимся подробнее на последнем предложении.

Пусть u и q - начальное приближение решения системы (10)-(11), способ задания которого мы обсуждали. Тогда согласно методу Ньютона вектор поправок находится из решения системы линейных алгебраических уравнений:

$$\begin{bmatrix} q \cdot A(u) & D \cdot X(u) \\ [D \cdot X(u)]^T & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} du \\ dq \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} q \cdot D \cdot X(u) - s \\ \sum_{j=1}^M X_j(u) - 1 \end{bmatrix}, \quad (20)$$

где du - вектор поправок к заданному вектору u , dq - поправка к заданному значению q . Взяв вектор $u + du$ и $q + dq$ в качестве нового начального приближения, повторим итерацию, и так далее, пока норма вектора поправок или норма градиента функционала не окажутся меньше заданного достаточно малого числа ϵ_{XACT} .

Обычно, после вычисления du и dq из (20) поправки умножаются на некоторый множитель $ADAPT < 1$ для выполнения условия,

ограничивающего приращение функции, согласно определению так называемого метода Ньютона с регулировкой шага. Однако, применительно к решению системы (10)-(11) этот способ оказался малоэффективным на многих практических примерах.

Мы предлагаем иной вариант контроля за поправками на итерациях, который согласуется с изложенным способом задания начального приближения. Будем считать, что вектор $u+du$ и $q+dq$ - новое начальное приближение, если при этом выполняются ограничения:

$$\sum_{i=1}^{LR} D_{ij} \cdot [u_i + du_i] - c_j < E1, \quad j = \overline{1, MA},$$

где du_i , $i = \overline{1, LR}$, - компоненты вектора du , $E1 > 0$. В противном случае вектор du и dq умножаются на коэффициент $ADAPT < 1$, их значения принимаются за новые du и dq , и так далее, до тех пор пока не будут выполнены условия:

$$\sum_{i=1}^{LR} D_{ij} \cdot [u_i + ADAPT \cdot du_i] - c_j < E1, \quad j = \overline{1, MA}.$$

Исходя из опыта программной реализации алгоритма, мы рекомендуем взять $E1 = 1$, $ADAPT = 0.9$.

ПРИМЕЧАНИЕ. Наряду с известными методами Гаусса и Холеского для решения системы линейных алгебраических уравнений (20) полезно использовать двухсторонние ортогональные преобразования по Хаусхолдеру для приведения симметрической матрицы системы к трехдиагональному виду с последующим определением собственных чисел по методу Штурма. Привлекательность этого варианта - в контроле за собственными числами матрицы и ее обусловленностью, что в конечном счете дает понимание поведения итерационного процесса по Ньютону. Вычислительные затраты на определение спектра матрицы составляют при этом незначительную

часть об общего числа арифметических операций. Детальное исследование этого алгоритма содержится в [7].

Изотермическое равновесие в зависимости от температуры.

Продолжение решения по параметру

Как ни удивительно, но во многих приложениях к методу продолжения решения по параметру обращаются не так часто, как он этого заслуживает по существу, когда речь идет об изучении зависимости решения нелинейной проблемы от параметра. Популярный метод STEP BY STEP почти всегда требует гораздо больше вычислительных затрат, поскольку не в полной мере использует (или полностью игнорирует) информацию о решениях, полученных ранее, при задании начального приближения в методе Ньютона на каждом шагу. Если вернуться к моделированию газофазных процессов, о которых говорилось во введении, то можно заметить, что для относительно высоких температур происходит сглаживание "овражности" минимизируемой функции, что выражается в быстрой сходимости итераций к изотермическому равновесию по предложенному нами варианту метода Ньютона. Следует заметить, что нам не приходилось сталкиваться с проблемой начального приближения вообще при задании температуры изотермического процесса, принадлежащей интервалу, на котором определяются термодинамические функции. Следовательно, в данном случае речь идет об экономном по вычислительным затратам способе изучения изотермических равновесий в зависимости от температуры как параметра.

При организации продолжения решения системы (10)-(11) по параметру T , т.е. последовательного определения серии изотермических равновесий с некоторым адаптивно изменяющимся шагом ΔT по температуре, всякий раз вместе с решением системы вычисляются производные du/dT и dq/dT . Для этого достаточно в системе (20), после того как итерационный процесс сошелся, заменить правую часть на составной вектор

$$-\frac{1}{R \cdot T^2} \cdot \begin{bmatrix} q \cdot D \cdot z \\ \text{MA} \\ \Sigma \\ j=1 \\ z_j \end{bmatrix},$$

получаемый дифференцированием (10)-(11) по T . Здесь z - вектор с компонентами z_j , $j = \overline{1, \text{MA}}$, $z_j = h_j \cdot X_j$. При дифференцировании учтено, что

$$\frac{dX_j}{dT} = X_j \cdot \left[-\frac{dc_j}{dT} \right] = \frac{1}{R \cdot T^2} \cdot h_j \cdot X_j$$

согласно (4).

Пусть $u(T)$ и $q(T)$ - найденное решение вместе с производными по T . Тогда "пробное" начальное приближение решения системы (10)-(11) при температуре $T + \text{HTEMP}$ имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} u &= u(T) + \text{HTEMP} \cdot \frac{du}{dT}(T), \\ q &= q(T) + \text{HTEMP} \cdot \frac{dq}{dT}(T). \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

Если при этом u и q таковы, что выполняются условия (17), то выражения (21) принимаются за начальное приближение решения системы (10)-(11). В противном случае HTEMP умножается на ADAPT , произведение принимается за новое значение HTEMP , и так далее до тех пор, пока условия (17) не окажутся выполненными. Вместе с введением ограничения LIMIT на число итераций по методу Ньютона, при котором HTEMP делится пополам, если итерационный процесс не сошелся за число итераций, меньшее LIMIT , мы сформулировали принцип автоматической адаптации шага по T .

Обычно, в стартовой позиции метода продолжения решения по параметру задается ограничение на число итераций LIMIT_0 , которое несколько больше, чем в текущей позиции, где, например, $\text{LIMIT} = 5$. Вновь подчеркнем, что вообще говоря, мы не можем за-

ранее предполагать, что положение минимума функции (12) может быть найдено по методу Ньютона, поскольку не знаем меру "овражности" функции в окрестности минимума. В этом смысле важную роль в "безавоности" работы алгоритма играет сдвиг спектра матрицы $A(u)$.

В связи с моделированием газофазных процессов можно отметить естественный, с физической точки зрения, характер адаптации шага по температуре: первоначальный шаг $HTEMP$, задаваемый при высоких температурах, в дальнейшем уменьшается с продвижением в область более низких температур. Если ввести ограничение снизу на шаг по температуре $HMIN$, то продолжение решения по параметру может прекратиться по условию: $HTEMP < HMIN$. Как правило это происходит в окрестности нуля по Цельсию. В то же время "измельчение" шага по температуре свидетельствует о высокой степени "овражности" функции (12) в окрестности минимума.

Адиабатическое равновесие

Информация, полученная в результате применения метода продолжения решения системы (10)-(11) по параметру, имеет вид таблиц со значениями неизвестных вместе с их производными по температуре в узлах сетки по T , сформированной по завершению процесса продолжения решения на отрезке $[TEMP_L, TEMP_R]$. Нам осталось заметить, что эта информация дает возможность надежным образом определить адиабатически равновесную температуру $TEMP$ как корень уравнения

$$HEAT(T) = 0, \quad (22)$$

где функция $HEAT(T)$ определена в (6). Обратим внимание на то обстоятельство, что кроме непрерывной дифференцируемости $HEAT(T)$, мы, вообще говоря, не знаем других ее свойств, которые следовало бы учесть при отыскании корня. Таблица функции

HEAT(T) сразу отвечает на вопрос о существовании решения уравнения (22) и указывает на границы корня, если решение существует.

Пусть TL и TR - левая и правая границы корня, определяемые из таблицы функции HEAT(T). Ее поведение на отрезке [TL, TR] мы можем описать приближенно, например, в виде интерполяционного кубического сплайна, построенного по сеточным значениям HEAT(T), либо с помощью локального эрмитового кубического сплайна [8] и, используя это представление, найти приближенное TEMP. Кроме того, мы можем обратиться к методу Ньютона.

Взяв в качестве начального приближения T = TR, найдем поправку NTEMP согласно методу Ньютона по формуле:

$$NTEMP = - \frac{HEAT}{dHEAT/dT},$$

где

$$\frac{dHEAT}{dT} = \frac{dq}{dT} \cdot \sum_{j=1}^{MA} h_j \cdot X_j + q \cdot \sum_{j=1}^{MA} \left[X_j \cdot \frac{dh_j}{dT} + h_j \cdot \frac{dX_j}{dT} \right].$$

Далее следует учесть, что

$$\frac{dh_j}{dT} = C_{p_j}, \quad \frac{dX_j}{dT} = X_j \cdot \left[\frac{1}{R \cdot T^2} \cdot h_j + \sum_{i=1}^{LR} D_{ij} \cdot \frac{du_i}{dT} \right].$$

Полученная таким образом поправка определяет очередное приближение TEMP, которое проверяется на принадлежность отрезку [TL, TR]. Если это не так, то поправка делится пополам, и так далее. После вычисления соответствующего изотермического равновесия процесс повторяется с корректировкой границ отрезка [TL, TR] в зависимости от знака найденного при этом значения HEAT. В заключение мы хотели бы обратить внимание на высокую эффективность предложенного способа минимизации свободной энергии Гиббса на моделях однофазных газовых процессов, а также на

многих других примерах, взятых из публикаций. Поэтому мы надеемся, что метод продолжения решения по параметру в предложенной реализации заинтересует специалистов. Важным моментом является распространение метода на исследование многофазных процессов. Но обсуждение этой проблемы не входит в планы данной работы.

Программа TERMOS

В качестве иллюстрации эффективности метода продолжения решения по параметру приведем расчет адиабатического равновесия по программе TERMOS, разработанной на основе данного метода. Параметры, определяющие термодинамические функции веществ в рассматриваемом примере, были предоставлены автору А. Ермаковой.

Первоначальный состав смеси, где MA = 12, LR = 5, и соответствующая атомная матрица даны в табл.1. Процесс продолжения

Т а б л и ц а 1

Атомная матрица и сформированный состав смеси
при температуре $T_0 = 500$ К

Вещества	C	O	H	N	S	
O ₂	0	2	0	0	0	y ₁ = 0
H ₂	0	0	0	2	0	y ₂ = 10
H ₂ O	0	1	2	0	0	y ₃ = 0
CO ₂	1	2	0	0	0	y ₄ = 0
CO	1	1	0	0	0	y ₅ = 0
H ₂	0	0	2	0	0	y ₆ = 20
S ₂	0	0	0	0	2	y ₇ = 70
SO ₂	0	2	0	0	1	y ₈ = 5
H ₂ S	0	0	2	0	1	y ₉ = 100
COS	1	1	0	0	1	y ₁₀ = 2
HCN	1	0	1	1	0	y ₁₁ = 3
NH ₃	0	0	3	1	0	y ₁₂ = 0

Компоненты вектора s: (5, 12, 243, 23, 247)

Т а б л и ц а 2

Продолжение решения по температуре

TEMP [K]	HEAT(TEMP)	dHEAT/dTEMP
1.500e+03	9.561e+06	1.940e+04
1.250e+03	5.131e+06	1.547e+04
1.100e+03	3.039e+06	1.242e+04
1.010e+03	2.001e+06	1.069e+04
9.020e+02	9.378e+05	9.123e+03
8.372e+02	3.658e+05	8.572e+03
7.594e+02	-2.844e+05	8.191e+03
7.128e+02	-6.631e+05	8.046e+03
6.568e+02	-1.110e+06	7.913e+03
5.896e+02	-1.639e+06	7.785e+03
5.493e+02	-1.949e+06	7.726e+03
5.009e+03	-2.329e+06	7.671e+03

Т а б л и ц а 3

Результат минимизации

(Адиабатическое равновесие при температуре 793.88 К)

Вещества	Компоненты векторов		
	y	x	c
O ₂	0	4.532e-22	-2.598e+01
N ₂	10	1.150e+01	-2.432e+01
H ₂ O	0	3.375e+00	-6.087e+01
CO ₂	0	3.580e+00	-8.696e+01
CO	0	2.553e-02	-4.180e+01
H ₂	20	8.228e-02	-1.694e+01
S ₂	70	6.377e+01	-9.337e+00
SO ₂	5	2.231e-02	-7.657e+01
H ₂ S	100	1.180e+02	-2.945e+01
COS	2	1.394e+00	-5.105e+01
HCN	3	9.548e-12	-5.844e+01
NH ₃	0	1.331e-06	-3.188e+01

решения по температуре ($TEMP_L = 500 \text{ K}$, $TEMP_R = 1500 \text{ K}$, первоначальный шаг $HTEMP = 500 \text{ K}$) представлен в табл. 2 функцией $HEAT(T)$ и ее производной. В частности, из табл.2 следует, что искомая адиабатическая температура принадлежит отрезку $[759.4 \text{ K}, 837.2 \text{ K}]$, на котором функция $HEAT(T)$ меняет знак. Последующее уточнение дает значение адиабатической температуры, равное 793.9 K . Результат минимизации свободной энергии Гиббса при этой температуре представлен в табл. 3.

Появление данного алгоритма во многом обусловлено работами А.Ермаковой в области математического моделирования химико-технологических схем. Для автора были полезны обсуждения метода и программы **TERMOS** с А.Ермаковой и Е.А.Ивановым, которым автор выражает свою признательность. Важную для автора роль сыграли беседы с С.К.Годуновым по данной проблеме. Ряд его замечаний, касающихся организации итерационного процесса, нашли непосредственное применение в программной реализации алгоритма, что с благодарностью отмечается автором.

Л и т е р а т у р а

1. ЕРМАКОВА А., ПАЙ З.П. Математическое моделирование процесса СОЖ-КОКС. Технология подготовки кислого газа перед абсорбером //Кокс и химия. - 1993. - № 8. - С. 36-61.
2. ЗОММЕРФЕЛЬД А. Термодинамика и статистическая физика. - М.: ИЛ, 1955. - 479 с.
3. КАРПОВ И.К., КИСИЛЕВ А.И., ЛЕТНИКОВ Ф.А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. -М.: Недра, 1976. -408 с.
4. Пленочная электромеханика /В.Л.Дятлов, В.В.Коняшкин, Б.С.Потапов, С.И.Фадеев. - Новосибирск: Наука, Сиб.Отд., 1991. - 248 с.
5. ХЕДЛИ Дж. Нелинейное и динамическое программирование. - М.: Мир, 1967. - 506 с.
6. РАКИТСКИЙ Ю.В., УСТИНОВ С.М., ЧЕРНОРУЦКИЙ И.Г. Численные методы решения жестких систем. - М.: Наука; 1979.- 208 с.

7. Гарантированная точность решения систем линейных алгебраических уравнений в евклидовых пространствах /С.К.Годунов, А.Г.Антонов, О.П.Кирилук, В.И.Костин. - Новосибирск,Наука,Сиб. Отд., 1988. - 456 с.

8. ЗАВЬЯЛОВ Ю.С., КВАСОВ Б.И., МИРОШНИЧЕНКО В.Л. Методы сплайн-функций. - М.: Наука, 1980. - 352 с.

Поступила в редакцию

2 ноября 1994 года