

W_2, W_{2p} — поперечные скорости вещества в предвестнике и в пластической волне. Из формулы видно, что поперечная скорость вещества в пластической волне уменьшается по абсолютной величине и стремится к нулю при $v_p \rightarrow v^{(0)}$. Поперечная скорость вещества, как и продольная резко изменяется во фронте пластической волны.

Итак, в настоящей работе определены деформации и скорости частиц вещества в волнах, возникающих под действием постоянного во времени напряжения, приложенного в начальный момент времени к граничной плоскости кристалла. Подробно исследован случай, когда это напряжение является нормальным.

Получено решение задачи о соударении двух произвольно ориентированных кристаллов, по форме отличающееся от полученного ранее Джонсоном [7]. Вяснено, при каких условиях в каждом из соударяющихся кристаллов возбуждаются вместо трех две волны однородных деформаций. Детально проанализировано соударение кристалла с изотропным ударником.

В работе обращено внимание на то, что пропорции между продольным сжатием и поперечными сдвигами в упругом предвестнике не зависят от способа нагружения кристалла, если предвестник является квазипродольной упругой волной. Обсуждается возможность изменения характера пластической деформации в сильно анизотропном кристалле при изменении интенсивности ударной нагрузки, например, при возрастании начальной скорости ударника.

Автор выражает благодарность М. А. Могилевскому за полезные замечания при обсуждении этой работы.

Поступила в редакцию
8/XII 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. C. A. Verbruggen. Z. Metallkunde, 1964, **B55**, 412, 723.
2. М. А. Могилевский. ФММ, 1969, **28**, 3, 508.
3. Дж. Вакерли. В сб. Динамические исследования твердых тел при высоких давлениях, М., «Мир», 1965, с. 144.
4. А. Н. Лузин. ЖЭТФ, 1966, **50**, 4, 926.
5. А. Н. Лузин, А. В. Попов. ПМТФ, 1969, 1, 75.
6. А. Н. Лузин. Изв. вузов, Физика, 1968, 3, 113.
7. J. N. Johnson. J. Appl. Phys., 1971, **42**, 13, 5522.
8. М. Н. Павловский. ФТТ, 1967, **9**, 11, 3192.
9. R. A. Graham. J. Phys. and chem. Solids, 1974, **35**, 3, 355.
10. Ф. И. Федоров. Теория упругих волн в кристаллах. М., «Наука», 1965.
11. Р. Труэлл, Ч. Эмбаум, В. Чик. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М., «Мир», 1972.

УДК 541.124

КИНЕТИКА СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В. И. Димитров, Г. С. Яблонский
(Новосибирск)

Расчеты реагирующих сложных систем, в которых характерные времена процесса сопоставимы со временем химической реакции, требуют точного знания совокупности элементарных химических реакций, их последовательности и количественного вклада в суммарный процесс

перехода системы из начального термодинамического состояния в конечное. Возникающие при этом проблемы достаточно общи для химической кинетики в целом и могут быть сформулированы следующим образом.

1. Стехиометрический анализ. Выявление всех возможных связей в реагирующей системе и выделение из их числа независимых связей.

2. Проблема дискриминации. Проблема выявления механизма процесса (т. е. определяющих связей из числа возможных) и возможность анализа механизма по мере развития неравновесного процесса.

3. Прямая кинетическая задача. Расчет термодинамических и термокинетических параметров системы в любой момент времени переходного процесса.

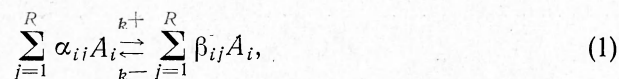
4. Обратная кинетическая задача. В широком смысле под обратной кинетической задачей понимается восстановление не только значений констант скоростей элементарных реакций, но и самого механизма процесса. С этой точки зрения проблема дискриминации также является одним из видов обратной задачи. В случае, если механизм процесса известен, под обратной кинетической задачей понимают только расчет значений k_j элементарных стадий и в этом случае задача терминологически определяется как «задача оценивания параметров».

5. Проблема предельности перехода. Суть этой группы задач состоит в том, что для предельного (т. е. равновесного) состояния должна выполняться тождественная вырождаемость кинетического расчета в термодинамический.

Последовательное систематическое решение перечисленных проблем приводит к возможности алгоритмически выявить такую совокупность элементарных стадий процесса, которая может рассматриваться как высокодостоверный частный механизм заданной степени представительности. При этом практическая реализация решения имеет ряд особенностей, связанных как со спецификой применения ЭВМ, так и с самой природой сложного, закрытого, неизотермического, неравновесно-реагирующего ансамбля.

Стехиометрический анализ

Стехиометрический анализ не только предшествует кинетическому, но и лежит в его основе, имея основной целью выявление всех возможных связей в реагирующей системе и выделение из их числа линейно-независимых. Для S -компонентной системы, в которой имеет место R реакции, запишем общее уравнение реакции



где α_{ij} , β_{ij} — стехиометрические коэффициенты соответственно прямой и обратной реакции, и наложим ограничения

$$0 \leq \sum \alpha_{ij}, \quad \sum \beta_{ij} \leq \nu = 3; \quad \forall i = 1, \dots, S; \quad \exists j = 1, \dots, R/\gamma_{ij}, \quad (2)$$

где $\gamma_{ij} = \beta_{ij} - \alpha_{ij}$. Последнее означает, что каждое вещество обязательно участвует в заданной совокупности превращений и рассмотрению подвергаются реакции не выше тримолекулярных. Тогда (1) можно записать в матричной форме

$$\vec{\Gamma} \vec{B} = 0, \quad (3)$$

где $\vec{\Gamma} = \|\gamma_{ij}\|$ — стехиометрическая матрица размера $(R \times S)$; \vec{B} — атомная матрица размером $(S \times l)$, где S — по-прежнему количество компонент; l — количество элементов, составляющих компоненты [1].

Сформулируем для дальнейшего ряд определений.

Определение 1. Механизмом реакции Γ назовем совокупность стадий (1), задаваемых стехиометрической матрицей Γ из (3) в условиях ограничений (2).

Определение 2. Полным механизмом Γ^{\max} назовем механизм с максимально возможным числом стадий R^{\max} . Тем самым полный механизм определяется как комбинаторно максимально возможный.

Утверждение 1. Полный механизм Γ^{\max} — единственный.

Доказательство 1. легко получить методом от противного. В самом деле, если Γ^{\max} — не единственный, то комбинация двух или более полных механизмов $\Gamma_1^{\max}, \Gamma_2^{\max} \dots$ приводит к выделению Γ^{\max} , который является единственным.

Следствие 1. Характерная особенность Γ^{\max} — обязательное наличие в нем линейно-зависимых стадий (т.е. линейно-зависимых строк в Γ^{\max}).

Определение 3. Частным механизмом назовем всякий механизм Γ^h с числом стадий $R^h < R^{\max}(S, n)$.

Следствие 2. Для частного и полного механизмов справедливо включение $\Gamma^h \subset \Gamma^{\max}$.

Определение 4. Назовем процесс стехиометрически линейно-зависимым (или стехиометрически вырожденным), если часть уравнений, входящих в (3), линейно-независимые. В противном случае процесс определяется как линейно-зависимый, а его механизм назовем **базисным** Γ^B . Соответственно механизм, содержащий максимальное число линейно-независимых связей естественно определить как **полный базисный механизм** $\Gamma^{B, \max}$.

Утверждение 2.

$$\text{rg } \Gamma^{B, \max} = \text{rg } \Gamma^{\max}. \quad (4)$$

Доказательство следует из определений 1 и 5, а также следствия 1. Для того, чтобы система (3) имела нетривиальное решение необходимо потребовать согласно [2], чтобы $\text{rg } B < S$. Определяя через p_Γ число линейных связей в матрице Γ , а через p_B — число линейных связей в матрице B , можно показать [3], что $\text{rg } \Gamma = R - p_\Gamma$, а $\text{rg } B = \min(S, B) - p_B$. Отсюда следует стехиометрическое правило Гиббса

$$\text{rg } B + \text{rg } \Gamma \leq S = S - R. \quad (5)$$

Зная $\text{rg } B$, можно определить $(S - R)$ независимых связей через S независимых (или ключевых) компонент. Решение, однако, получается неоднозначным и определяется выбором $S^{\text{ключ}} \subset S^{\max}$.

Тогда, используя (6) и утверждение 2, можно немедленно доказать следующую теорему вложения.

Утверждение 3.

$$\sum_{\{S^{\text{кл}}\}} R(\Gamma^{B, \max}) = R(\Gamma^{\max}) \equiv R^{\max}(R, S^{\max}). \quad (7)$$

Тем самым показана возможность полного вычисления Γ^{\max} последовательным решением соотношения (3). Таким образом, полный базис векторного пространства из (1) есть сумма базисов полных базисных механизмов.

Утверждение 4.

Решение уравнения неравновесного процесса, записанного в общем виде как

$$\dot{C} = \vec{\Gamma} \vec{W}, \quad \forall t, \quad \vec{C}(0) = \vec{C}^0 \geq 0, \quad (8)$$

где \vec{C} — вектор-столбец изменения концентрации реагирующих компонентов; \vec{W} — вектор-столбец скоростей лежит в симплексе $M(C, B)$, где $M = (C^0, B)$.

Доказательство. Из (3) следует, что $(C, B) = (\Gamma W, B) = (W, \Gamma B)$, т. е. $(C, B) = \text{const}$, которое определяется из начальных условий $(C^0, B) = M$.

Фундаментальное балансовое условие (3) является общим контрольным требованием, означающим, что на стехиометрические коэффициенты накладываются связи и его выполнение есть обязательное условие перехода к кинетическому анализу. После проведения стехиометрического анализа находятся величины $\text{rg } \Gamma$, $\text{rg } B$, Γ^{\max} , и все варианты $\Gamma^{B, \max}$, а затем с учетом частных контрольных требований, формируемых на основании прямого эксперимента, решается проблема дискриминации.

Проблема дискриминации

Известны разные методы решения этой проблемы, однако для кинетических исследований очень хорошо приспособлен и специально развит принцип максимума правдоподобия в сочетании с Байесовским подходом [4]. Для разъяснения сути принципа максимума правдоподобия введем понятия ошибок первого и второго рода.

Ошибка первого рода состоит в непринятии проверяемой гипотезы, когда она верна; вероятность совершения такой ошибки α называется уровнем значимости критерия. Ошибка второго рода состоит, напротив, в принятии проверяемой гипотезы, когда она неверна; вероятность совершения такой ошибки β называется мощностью критерия. С учетом этих ошибок выбираются критические значения $\delta_1 = \beta / (1 - \alpha)$ и $\delta_2 = (\beta - 1) / \alpha$, являющиеся границами, при переходе через которые и принимается решение. Основные трудности связаны с выбором значений δ_1 и δ_2 и применением различных приемов усреднения. Байесовский подход позволяет обойти эти трудности и, объединяя априорные вероятности с экспериментальными данными, позволяет рассчитать вероятность апостериорную. Для случая m -гипотез вероятность по Байесу имеет вид

$$P_i^{(n)} = \frac{P_i^{(n-1)} \cdot \varphi(C_n)}{\sum_{j=1}^m P_j^{(n-1)} \varphi_j(C_n)}, \quad (9)$$

где P_i^{n-1} , P_j^{n-1} — весовые функции, указывающие на уменьшающуюся важность тех моделей, для которых после $(n-1)$ измерения вероятности уже малы;

$$\varphi_j(C_n) = \frac{\exp \left\{ -\frac{1}{2} \frac{[C_n - \hat{\eta}_{j,n-1}(\delta_i)]^2}{\hat{\sigma}_{j,n-1}^2(\delta_i)} \right\}}{\sqrt{\hat{\sigma}_{j,n-1}^2(\delta_i)}}, \quad (10)$$

где $\hat{\eta}_{j,n-1}$ — оценка $\eta_j(\delta)$ после $(n-1)$ измерения; $\hat{\sigma}_{j,n-1}^2(\delta)$ — ее коридор ошибок.

Сравнение апостериорных вероятностей ведется до тех пор, пока их различие не превзойдет желаемый критический уровень, после чего и делается окончательный выбор. Субъективность оценки априорной вероятности не играет существенной роли. Расчеты различных модельных систем показывают, что постулат полного незнания (т. е. принятие равной априорной вероятности для всех дискриминируемых гипотез) является достаточно универсальным приближением, и из-за того, что

система принятия решений имеет «короткую память», неверно выбранные априорные вероятности быстро «забываются». Практически техника дискриминации заключается в составлении матрицы Якоби и получении из нее информационной матрицы Фишера, которая должна быть симметричной $a_{ij} = -a_{ji}$ и имеет вид: $M = I^T I$, где I^T — транспонированная матрица Якоби. В дальнейшем обращении матрицы Фишера найдется матрица $D = M^{-1}$, которая как раз и представляет собой матрицу ошибок, а коридор ошибок определяется как

$$\hat{\sigma}^2 = I_i D I_j = \sum_{j=1}^n C_{kj} a_{i1} \quad i = j = 1, \dots, n, \quad (11)$$

где $C_{kj} = \sum a_{ij} b_{ij}$.

Следует подчеркнуть, что Байесовский анализ выбирает лучший механизм из m имеющихся моделей. Анализ не носит поискового характера в том смысле, что если реальный механизм, имеющий место в действительности, не включен в число m рассматриваемых гипотез, то он не будет выявлен. После того, как механизм процесса выбран, можно оценить его представительность.

Суммарная скорость процесса $\vec{F}(C, k): R^+ \rightarrow R^N$ определяется требованием, чтобы для каждого $\vec{C} \in R^+ \rightarrow R^N$ выполнялось условие $\vec{F}(C) = \sum_{j=1}^R \vec{F}_j(C_j)$. Теперь можно сформулировать требования, ограничивающие анализируемые здесь классы кинетик. Аналогично [5] кинетикой закона действующих масс назовем кинетику, удовлетворяющую требованиям, чтобы для каждого $\vec{C} \in R^+ \rightarrow R^N$ и $1 \leq j \leq R$ в симплексе R^N существовали два вектора \vec{W}^+ и \vec{W}^- и два числа K^+ и K^- , удовлетворяющие условиям: 1) $\vec{W} = \vec{W}^+ - \vec{W}^-$, 2) $\vec{F}(C) = \sum_{j=1}^R \vec{F}_j(C_j) = K_j^+ \prod C_i^\alpha - K_j^- \prod C_i^\alpha$, 3) существует точка детального равновесия $\vec{F}(C^*) = 0$.

Более общей (включающей в себя как частный случай кинетику закона действующих масс) является кинетика Марселена-Де Донде [6], удовлетворяющая требованиям: существует химический потенциал $\mu: R^+ \rightarrow R^N$ такой, что в R^N есть два вектора \vec{W}^+ и \vec{W}^- и число K , удовлетворяющие для $\vec{C} \in R^+ \rightarrow R^N$ и $1 \leq j \leq R$ условиям: 1) $\vec{W} = \vec{W}^+ - \vec{W}^-$, 2) $\vec{F}(C, k) = K_j [\exp(\vec{W}^{+\alpha}, \mu^*) - \exp(\vec{W}^{-\beta}, \mu^*)]$. Здесь $R^N - N$ -мерное евклидово пространство концентраций со скалярными продуктами и ортонормальными векторами базиса \vec{e} ; R^+ — подпространство из R^N , имеющее только положительные координаты по отношению к \vec{e} . Тогда в кинетике Марселена-Де Донде скорость прямой и обратной реакций может быть соответственно выражена через химический потенциал

$$\vec{W}^+ = K^+ \exp(\alpha, \mu^*); \quad \vec{W}^- = K^- \exp(\beta, \mu^*). \quad (12)$$

В предположении, что для любой простой кинетики (в том числе и для кинетики Марселена-Де Донде) общим условием протекания процесса является условие

$$\frac{dG}{d\tau} \rightarrow \frac{dG}{d\tau}^{\max} \quad \forall t: \{t, T\},$$

и используя подход, развитый ранее [7], можно сформулировать аналогично [8] ряд ограничений, на функцию G :

а) регулярность, т. е. существует скалярная функция $Q: R^N$, которая непрерывна вместе со своими вторыми производными везде внутри R^+ ;

- б) диссипативность, т. е. $G(\mu, C) \rightarrow G^{\min}$ для всех $\vec{C} \in R^+ \rightarrow R^N$;
 в) выпуклость, G — строго выпуклая функция;
 г) детальное равновесие, т. е. существование $C^* \in R^+ \rightarrow R^N$,
 $\vec{W}^+(C^*) = \vec{W}^-(C^*)$.

Интегрируя (8) с учетом вида кинетики (12) и наложенных ограничений, получаем

$$\frac{dG}{dt} = -RT(W^+ - W^-) \ln \frac{W^+}{W^-}. \quad (14)$$

Функция G в уравнениях (13), (14) имеет смысл неравновесной свободной энергии, а ее отображение на R^+ есть химический потенциал. Следует особо подчеркнуть, что G — именно неравновесная свободная энергия (в отличие от энергии Гиббса $G = -2,3 RT \lg K_p$), учитывающая не только величину отклонения от равновесия, но и скорость приближения к равновесию. Ее важнейшими свойствами являются знакоопределенность и экстремальность.

Утверждение 5. Точка равновесия $\vec{C}^* \in R^+$ единственна и устойчива. Доказательство следует из ограничения (б) и положительной определенности симметричной матрицы $\left\| \frac{\partial \mu}{\partial C} \right\|$ [9]. Следствие: для любой закрытой системы термодинамические и кинетические (математические) критерии устойчивости тождественны. Поставив в соответствие каждой j -стадии изменение ее неравновесной свободной энергии dG/dt введем

Определение 6 — термодинамической долей любого частного механизма Γ^k назовем отношение $Q^k = \left(\frac{dG}{dt} \right)^k / \left(\frac{dG}{dt} \right)^{\max}$, где $\frac{dG^k}{dt}$ и $\frac{dG^{\max}}{dt}$ — соответственно изменения свободной энергии частного механизма Γ^k и полного Γ^{\max} .

Определение 7. Назовем δ -представительным механизмом такой частный механизм Γ^k , у которого $Q^k/Q^{\max} \geq \delta$, где δ — любое наперед заданное число меньше 1, т. е. $\delta < 1$. Введение понятия δ -представительного механизма дает возможность количественной оценки выбранного после проведения Байесовского анализа любого частного механизма Γ^k .

После выбора и оценки представительности механизма можно переходить к решению прямой кинетической задачи — расчету термодинамических и термокинетических характеристик и состава реагирующей смеси.

Прямая кинетическая задача

Исходную систему уравнений (8) перепишем в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений вектор-функций, представляющих собой соотношения законов действующих масс

$$\frac{d\vec{y}_i}{dt} = M_i \sum_{j=1}^R \gamma_{ij} K_j \rho^{n_j} \prod_{i=1}^S \left(\frac{y_i}{M_i} \right)^{\alpha_{ij}} \left[1 - \rho^{\sum_{j=1}^R \gamma_{ij}} K_{p,j} \prod_{i=1}^S \left(\frac{y_i}{M_i} \right)^{\nu_{ij}} \right]. \quad (15)$$

К системе (15) присоединим алгебраические соотношения, используемые для определения значений плотности, температуры, концентрации инертной компоненты и концентрации третьего тела Y , которую приближенно можно считать равной сумме концентраций всех компонент

$$Y = \sum_{i=1}^S C_i; \quad \rho = \sum_{i=1}^S M_i C_i; \quad P = \frac{P}{M} RT; \quad I = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^S M_i C_i h_i(T) = I_0. \quad (16)$$

Для решения поставленной задачи необходимо знать выражения для констант скоростей реакций \vec{K}_j^+ и \vec{K}_j^- и парциальной энтальпии компонента смеси h_i как функций температуры. Дальнейшие операции сводятся к исключению медленно меняющихся концентраций молекулярных компонент с помощью алгебраических соотношений, выражающих законы сохранения элементов.

Задача решается в предположении линейной зависимости логарифма плотности от времени. Тем самым вводится дополнительный параметр ξ , остающийся постоянным на протяжении шага интегрирования. В итоге получается система уравнений, которая наряду с алгебраическими соотношениями (16) содержит также обыкновенные дифференциальные уравнения, где аргументом является время. Задавая численное значение параметра ξ и начальные значения концентраций компонент \vec{C}_i^0 , можно определить конечные значения концентраций \vec{C}_i численным решением задачи Коши для системы обыкновенных дифференциальных уравнений, а затем с помощью алгебраических соотношений вычислить концентрации молекулярных компонент. Температура T определяется из уравнений энергии (определение энтальпии) и состояния. Если результаты определения отличаются на величину ϵ , то ошибка объясняется «плохим» выбором ξ , в связи с чем возникает необходимость в итерациях для выбора ξ , дающего правильное значение плотности ρ в конце шага интегрирования.

В ряде работ [10—12] отмечаются трудности численного интегрирования систем кинетических уравнений, которые являются отражением структуры кинетических уравнений, где при приближении к положению равновесия появляются малые множители перед производными. В силу разномасштабности значений констант скоростей реакций наиболее общей является ситуация, когда i -й компонент уже достиг своих около-равновесных зон, а $(i+1)$ -й еще нет.

Применяющаяся для расчета неравновесного состава реагирующей газовой смеси двухточечная аппроксимация исходных уравнений

$$C_{i,m+1} = C_{i,m} + \Delta t [\mu_i f_i(t, C_{1,m}, \dots, C_{n,m}) + (1 - \mu_i) f_i(t, \dots)] \quad (17)$$

при $\mu \neq 1$ приводит к рекуррентным соотношениям, которые представляют собой в общем случае нелинейные уравнения. Здесь μ_i и Δt — вещественные параметры; $C_{i,m}$ аппроксимирует $C_i(t)$ — значение функции C_i в точке $t = t_m$.

Численная процедура решения системы (17) с использованием простых итераций

$$C_{i,m+1}^{(l+1)} = C_{i,m} + \Delta t [\mu_i f_i(t_m, C_{1,m}, \dots, C_{n,m}) + (1 - \mu_i) f_i(t_{m+1}, C_{1,m+1}^{(l)}, \dots, C_{n,m+1}^{(l)})] \quad (18)$$

эквивалентна использованию метода Эйлера с «пересчетом» для интегрирования системы обыкновенных дифференциальных уравнений¹.

$$\begin{aligned} \frac{dC_i}{dt} &= \mu_i f_i(t, C_1, \dots, C_n) + (1 - \mu_i) f_i(t_{m+1}, C_{n,m+1}^{(l)}, \dots) \equiv \\ &\equiv \Phi_i(t, C_1, \dots, C_n), \end{aligned} \quad (19)$$

если задан вектор начального приближения $\vec{C}_{m+1}^{(l)}$, l — номер итерации. Шаг интегрирования системы (19), выбираемый из условия сходимости

¹ Здесь и далее C_i фактически есть $C_{i,m+1}^{(l+1)}$.

итераций, имеет порядок $\Delta t \sim \min |df_i/\partial C_i|^{-1} = \tau$, причем в условиях, обеспечивающих близость хотя бы одного неравновесного параметра к своему равновесному значению, $\Delta t \rightarrow 0$, что ведет к большим затратам машинного времени. Если решать систему (17) методами, отличными от метода простых итераций, то Δt оказывается не связанным с каким-либо условием. Однако в действительности и в этом случае для получения правильных результатов интегрирования с шагом $\Delta t > \tau$ по схеме (17) должен предшествовать расчет начального участка интегральной кривой, который характеризуется малым изменением Δt при значительном изменении C_i и dC_i/dt . Естественно, что при таких условиях интегрирование по t с шагом $\Delta t \gg \tau$ по схеме (17) не имеет смысла.

Система обыкновенных дифференциальных уравнений (15) была использована для построения вычислительного процесса, состоявшего в последовательной, от шага к шагу, аппроксимации исходных уравнений соотношениями релаксационного типа

$$\begin{aligned} \frac{dC_i}{dt} = \Phi_i(t, C_1, \dots, C_n) = & -P_{ii}(C_i - C_{i,m}) + A_i + B_i(t - t_m) + \\ & + \frac{C_i}{2t}(t - t_m)^2 + \dots \end{aligned} \quad (20)$$

Такой вид аппроксимационных уравнений использует экспоненциальное поведение химических функций C_i от времени. Неизвестные коэффициенты P_{ii} , A , B , C вычислялись с помощью процедуры, использующей классический процесс Рунге—Кутты четвертого порядка аналогично тому, как это делалось в [11]. После вычисления P_{ii} , A , B , C находились формальные решения уравнений (20), давая формулы для вычисления $C_{i,m+1}^{(t+1)}$, которые могут быть представлены в стандартной форме предиктора-корректора.

Применение численного процесса (20) при фиксированных $\mu_i = 1$, удобного для расчета реагирующих систем с большим числом компонент, ограничено тем, что при таком выборе коэффициентов P_{ii} решение будет достаточно точным лишь в областях, где все $P_{ii} > 0$, т. е. все $df_i/\partial C_i < 0$. В противном случае вычислительный процесс (20) оказывается неустойчивым относительно возмущений, которые есть погрешности решения. При этом ошибка интегрирования возрастает экспоненциально. В частности, все это возможно в областях перегибов функций $P_{ii} < 0$. Если число компонент в реагирующей смеси велико, области с $P_{ii} < 0$, перекрываясь, могут иметь значительный удельный вес на отрезке интегрирования. Лишь вблизи положения равновесия по всем компонентам смеси все $df_i/\partial C_i < 0$, и, следовательно, все $P_{ii} > 0$.

Стабилизацию решения в областях $P_{ii} < 0$ можно осуществить [13] повышением долей неявных слагаемых в правых частях тех уравнений системы (19), для которых множители оказывались отрицательными. Для этого параметры в соответствующих уравнениях принимались отрицательными. (Обращение этих P_{ii} в нуль оказывается недостаточным, так как в таком случае для части уравнений получается частный случай схемы (17) с простым итерационным разрешением.)

Вычислительный процесс (20) с различными в общем случае для каждого уравнения параметрами μ_i был реализован в следующей последовательности. Задавалось значение вектора начального приближения $C_{m+1}^{(l)}$. Затем интегрировалась система (19) с $\mu_i = 1/2$ для всех уравнений с целью получения вектора последующего приближения $C_{m+1}^{(l+1)}$. Если в процессе вычислений появлялись множители $P_{ii} < 0$, то они полагались равными нулю. После подстановки $C_{m+1}^{(l+1)}$ в правые части уравнений системы (19) вместо $C_{m+1}^{(l)}$ осуществлялось повторное интегрирование этой системы с $\mu_i < 0$ для тех уравнений, в которых P_{ii} ранее были

приняты нулевыми. При выборе значений таких μ_{ii} следует стремиться к тому, чтобы соответствующие им значения P_{ii} получались положительными и не происходило перемены знака у других P_{ii} . Значения μ_{ii} в остальных уравнениях оставались неизменными. Процесс повторного интегрирования с выбранными μ_{ii} продолжался до тех пор, пока величина $\max |C_{i,m+1}^{(l+1)} - C_{i,m+1}^{(l)}|$ не становилась достаточно малой. В результате итерационного процесса получался вектор $C_{i,m+1}^S$; S — окончательное число итераций.

Для выбора вектора начального приближения в последующей точке t_{m+2} можно ограничиться линейной экстраполяцией по двум предыдущим точкам и продолжать интегрирование, не меняя значений параметров μ . Выбор таким способом векторов начальных приближений можно продолжать и далее, если при этом все $P_{ii} > 0$. При повторной перемене знака множителей P_{ii} восстанавливались первоначальные значения соответствующих параметров μ_{ii} . Условно расчет можно считать законченным тогда, когда отношение текущей температуры к равновесной температуре конечных продуктов превышает наперед заданную величину δ , близкую 1 (например, $\delta = 0,98$).

Обратная кинетическая задача (задача оценивания параметров)

Как уже указывалось, если вид функций, входящих в кинетическую модель, известен, существует возможность восстановить параметры модели, т. е. значения кинетических констант скорости, порядки реакции и т. д. Для класса анализируемых кинетик справедливо преобразование

$$\vec{C} = \vec{F}(\vec{C}, \vec{K}) = \vec{F}(\vec{C})\vec{K}, \quad (21)$$

приводящее к линейной зависимости вектор-функции $\vec{F}(C, K)$ относительно вектора констант скоростей \vec{K} . Здесь можно говорить об абсолютной константе скорости или константе скорости в духе Эйринга.

Принципиальная возможность решения обратной кинетической статистической задачи базируется на возможности представления кинетической модели в виде многомерной регрессионной модели

$$\vec{C}_i = \vec{E} \left(\frac{C}{C^0} \right) + \vec{\xi} = \vec{F}(C^0, K, \tau). \quad (22)$$

Задача сводится к отысканию экстремума функции

$$SS(K) = \frac{dK}{dt} = -A \frac{dF}{dK}. \quad (23)$$

Задача может быть решена либо при помощи прямых поисковых (нелокальных) методов (например, метод «оврагов», метод Розенброка, Пауэлла [14, 15] и т. д.), либо при помощи градиентных (локальных) методов (метод наискорейшего спуска, метод Ньютона — Рафсона, метод Маркгуардта [16, 17] и т. д.). Используя, например, градиентный метод, поиск минимума уравнения (23) можно вести вдоль траектории

$$\frac{dF}{dt} = \sum_{j=1}^R \frac{\partial F}{\partial K} \frac{\partial K}{\partial t} = \sum_{j=1}^R \left(\frac{\partial F}{\partial K} \right)^2 < 0 \quad (24)$$

до достижения условия $\partial F / \partial t = 0$ при всех \vec{K}_j .

Техническая трудность, однако, состоит в том, что поверхность $F(\vec{K})$ носит «овражный» характер, т. е. в симплексе \vec{K}_j существуют та-

кие направления — овраги, вдоль которых значительные изменения \vec{K}_j не ведут к существенным изменениям функции $\vec{F}(K)$. В некотором смысле проблема овражности — обратная сторона проблемы жесткости.

Аналогически овражность означает, что при разложении в ряд Тэйлора в окрестности точки K_0

$$F(K) = F(K_0) + \sum_{j=1}^R \frac{\partial F(K_0)}{\partial K_j} (K_j - K_0) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^R \sum_{s=1}^R \frac{\partial^2 F}{\partial K_j \partial K_s} (K_j - K_0) \times (K_s - K_0) + \dots \quad (25)$$

матрица квадратичной формы имеет большой разброс собственных значений. Поскольку она одновременно есть вариационная матрица правой части системы (23), то все трудности, связанные с (24), имеют место и для (25). Чтобы их избежать и упростить ход решения, систему (23) можно линеаризовать и вести поиск решения вдоль траектории [18]

$$\vec{dU}/dt = -\vec{A} - \vec{B}(u) \quad (26)$$

(\vec{A} — вектор первых производных, \vec{B} — вектор вторых производных) вплоть до достижения минимума $\vec{F}(K)$. Если в процессе решения на траектории найдется такая точка, начиная с которой $\vec{F}(K)$ растет (или остается постоянной), то в этой точке проводится новая линеаризация и вся процедура повторяется. Вблизи стационарной точки $\vec{F}(K)$ близка к квадратичной форме и на траектории (26) не происходит увеличения $\vec{F}(K)$. Отсюда следует простой и естественный критерий окончания поиска — постоянство матрицы $\vec{F}(K)$ при двух последовательных линеаризациях.

Проблема предельности перехода

В состоянии равновесия правая часть источникового уравнения (15) превращается тождественно в нуль и, таким образом, дифференциальная система вырождается в алгебраическую. Как показано в [19], для этого случая существует единственное решение уравнения закона действующих масс. Для состояния равновесия преобразованная алгебраическая система состоит из следующих групп соотношений: а) законы действующих масс, б) законы материального баланса, в) уравнение сохранения энтальпии, и может быть записана в общем виде

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^S A_i^{(\beta)} / A_i^{(\alpha)} &= \sum_{i=1}^S K_{i,p}, \\ \sum_{i=1}^S A_{i,l} &= \text{const}, \\ \sum_{i=1}^S A_i h_i &= \frac{P}{RT} I^{\Sigma}. \end{aligned} \quad (27)$$

Методы решения таких систем разработаны достаточно хорошо (методы приведения, выбора базовых компонент, номограмм, Ньютона — Рафсона и т. д. [20, 21]). Наиболее удобным для применения ЭВМ является модифицированный метод Ньютона — Рафсона, состоящий в том, что применяется разложение Ньютона — Рафсона ко всем уравнениям системы (27), причем часть уравнений представляется в

логарифмической форме [22, 23]. Система при этом линеаризуется относительно поправок к приближенным значениям парциальных концентраций и компонент, которые и являются неизвестными и решение находится последовательными итерациями. При этом правильный выбор порядка расчета дает возможность выделить единичную матрицу и тем самым существенно уменьшить размерность исходной системы. Последовательность хода решения имеет следующий вид:

- 1) выбор вектора начального приближения и расчет логарифмов концентраций;
- 2) определение элементов матрицы по начальному приближению;
- 3) нахождение поправок решением линейной системы;
- 4) определение величин логарифмов концентраций с учетом значений поправок;
- 5) нахождение уточненных значений компонент вектора решения системы уравнений;
- 6) расчет термодинамических и термодинамических характеристик равновесной смеси.

Утверждение 6. Требование

$$\varphi_{t \rightarrow \infty}^{(\text{кинет})} \rightarrow \varphi^*, \quad (28)$$

где $\varphi^{(\text{кинет})}$ и φ^* — любой параметр, рассчитываемый соответственно кинетическим либо термодинамическим способом, есть общее условие необходимости тождественного вырождения кинетического расчета в термодинамический, а требование (13) — общее условие достаточности. В частности, из (15), например, сразу видно, что для кинетики вида (12), (13) согласование кинетического и термодинамического расчетов требует условия

$$K_{i,p} \equiv \frac{K_i^+}{K_i^-}. \quad (29)$$

Необходимо подчеркнуть, что эта группа задач имеет не только вспомогательное, но и важное самостоятельное значение, так как решения для этого случая позволяют рассчитать составы и свойства конечных продуктов реакции. Решение системы (27) достаточно простое и не встречает трудности математического или физического порядка, поскольку значения K_p известны с высокой точностью.

Решение проблемы 1 требует знания только вектора компонент, в то время как решение проблем 2 и 4 — экспериментальной кинетической информации того или иного вида. В случае ее недостатка (или неудобства имеющейся формы) требуется постановка так называемого активного кинетического эксперимента, теория планирования которого развита достаточно хорошо [4, 24, 25]. Что же касается центральной проблемы 3, то после устранения физических трудностей, связанных с выбором K_j и вида кинетической модели оставшиеся технические трудности, как это показано, не носят непреодолимого характера.

Поступила в редакцию
12/II 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Горский. В сб. Проблемы кибернетики. М., 1972.
2. И. М. Гельфанд. Лекции по линейной алгебре. М., ГИИТЛ, 1951.
3. В. Н. Писаренко, А. Г. Погорелов. Планирование кинетических исследований. М., «Наука», 1969.
4. В. В. Налимов. Теория экспериментов. М., «Наука», 1971.
5. M. Feinberg. Arch. Rat. Mech. and Anal., 1972, 46, 11.

6. R. Marcellin. Ann. Phys., 1915, 3, 120.
7. В. И. Димитров, В. И. Быков, Г. С. Яблонский. IV Всесоюзный симпозиум по горению и взрыву. М., 1974.
8. F. I. Krambeck. Arch. Rat. Mech. and Anal., 1970, 38, 5, 317.
9. Э. Камке. Справочник М., «Наука», 1966.
10. I. I. Dahlquist. Bit, 1963, 3.
11. C. Treanor. Math. of Comput. 1966, 20, 5.
12. Н. С. Галюн, А. Н. Крайко. Изв. АН СССР, Механика и машиностроение, 1964, 6, 41.
13. В. И. Головичев, В. И. Димитров. ФГВ, 1972, 8, 1.
14. H. H. Rosenbrock. Comput. Journ., 1960, 3, 175.
15. H. J. D. Powell. J. Soc. Ind. Appl. Math., 1960, 8, 181.
16. R. Fletcher, M. J. D. Powell. Comput. Journ., 1963, 6, 163.
17. D. W. Marquardt. J. Soc. Ind. Appl. Math., 1963, 11, 431.
18. Э. Ф. Брин, В. В. Павлов. В сб. Математические проблемы химии. Ч. 1. Новосибирск, 1973.
19. Я. Б. Зельдович. ЖФХ, 1938, 11, 5.
20. H. D. Baehr, E. F. Schmidt. BWK, 16, 1.
21. H. R. Fehling. J. Inst. Fuel, 1948, 120.
22. В. Е. Алемасов, А. П. Тишин. Изв. вузов, Авиационная техника, 1958, 2.
23. В. И. Димитров, В. И. Головичев. Аэродинамические исследования, 1972, 2.
24. В. В. Налимов. Новые идеи в планировании эксперимента. М., «Наука», 1969.
25. В. В. Федоров. Теория оптимального эксперимента. М., «Наука», 1971.

УДК 614.841.12

ИЗУЧЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ

1. СМЕСИ АММИАКА С ВОЗДУХОМ

В. Н. Кривулин, Л. А. Ловачев, Е. А. Кудрявцев, А. Н. Баратов
(Москва)

Пределы воспламенения измеряются в трубах или сосудах с малыми размерами [1—3]. Возможности применения таких данных для больших производственных помещений и неограниченных пространств не изучены. Наблюдения околопредельных явлений в большом объеме [4] и в небольшом сферическом сосуде [5] показали, что средняя степень выгорания определяется способностью пламени распространяться вниз. Конвективный подъем пламенного очага вверх не вызывает значительного выгорания смеси, если пламя затухает на потолке. При подъеме сферический пламенный очаг деформируется на ранней стадии [6] и затем приобретает форму сплюсненной по вертикальной оси сферы с провалом в основании [5, 7]. Такая форма пламени, наблюдающаяся при подъеме в свободном пространстве, сопровождается иной схемой газодинамического течения по сравнению с той формой, при которой происходило затухание в трубах [8], когда пламя охватывало все сечение трубы. Неясными остаются условия, при которых возможно появление распространяющегося вниз пламени и его затухание между потолком и дном сосуда.

В данной работе изучалось распространение пламени вверх и вниз в камере объемом восемь кубометров. Для упрощения интерпретации была выбрана камера с плоским потолком. Выбор аммиака в качестве горючего определялся тем, что в стандартных трубах для его смесей с воздухом наблюдается распространение пламени только вверх. Во всем диапазоне составов смесей при атмосферном давлении и комнатной температуре не удается осуществить распространение вниз [9]. Среди медленногорящих смесей имеется два типа [1, 2]: для пламен первого