

На правах рукописи

Зароднюк Максим Сергеевич

**ПРИМЕНЕНИЕ ГРАФА "ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ДЕРЕВО"
В РАВНОВЕСНОМ МОДЕЛИРОВАНИИ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

Специальность 05.13.18 – Математическое моделирование, численные методы
и комплексы программ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Иркутск – 2013

Работа выполнена в лаборатории термодинамики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института систем энергетики им. Л.А. Мелентьева Сибирского отделения Российской академии наук

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Каганович Борис Моисеевич

Официальные оппоненты: Быков Валерий Иванович, доктор физико-математических наук, профессор,
Академия Предпринимательства при Правительстве Москвы, заведующий кафедрой математики и информационных технологий

Гидаспов Владимир Юрьевич, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБОУ ВПО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: ФГБУН Институт вычислительного моделирования Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится «22» ноября 2013 года в 10 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.125.04 при ФГБОУ ВПО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» по адресу 125993, г. Москва, А-80, ГСП-3, Волоколамское шоссе, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВПО "Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)"

Автореферат разослан «15» октября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.125.04,
кандидат физико-математических наук

Северина Н.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы уточнения границ множеств термодинамической достижимости определяется как теоретической и практической важностью развития моделей областей достижимости и частичных равновесий в термодинамических системах, так и плодотворностью разработки в рамках весьма широкого направления математического моделирования алгоритмов построения термодинамических деревьев.

Традиционные модели классической термодинамики (Л. Больцман, Дж.У. Гиббс, А. Эйнштейн и др.) исследовали только состояния конечного равновесия. Предложен ряд подходов, рассматривающих частичные равновесия (F. Horn, J.C. Keck, D. Hildebrandt и др.). Модели экстремальных промежуточных состояний (МЭПС) (Б.М. Каганович, С.П. Филиппов, Е.Г. Анциферов) находят частичные равновесия путем решения задачи математического программирования (МП). Известные алгоритмы МЭПС имеют недостаток – не могут определить точное положение экстремальной точки. Точное решение может быть найдено с использованием термодинамического дерева А.Н. Горбаня, но эта идея в общем случае пока не исследовалась. Диссертация посвящена разработке алгоритмов построения термодинамических деревьев и их применению для решения практических задач. Что актуально, т.к. расширяет сферу приложений классической термодинамики – как по кругу исследуемых систем, так и по глубине анализа, точности численных решений.

Цель работы – исследовать условия однозначного преобразования балансных многогранников в графы – термодинамические деревья при моделировании физико-химических систем, определить возможности перехода от полных деревьев к частичным меньших размеров и разработать алгоритмы построения таких деревьев.

Цели работы достигаются решением следующих основных задач:

1. Показать возможность преобразований многогранников в деревья для случаев нестрогой выпуклости и линейности характеристических термодинамических функций.
2. Исследовать, в какой мере топология и размеры графов многогранников определяются особенностями балансных ограничений, такими как: разреженность матриц коэффициентов в балансных уравнениях, избыточность отдельных веществ относительно стехиометрических соотношений, размерность вектора исходных концентраций реагентов.
3. Обосновать допустимость перехода от полных к частичным деревьям с учетом особенностей балансных и кинетических ограничений.
4. Разработать алгоритмы построения частичных деревьев и проверить их эффективность на примерах анализа процессов горения топлив и загрязнения атмосферы.

Научная новизна. По сравнению с основополагающей работой А.Н. Горбаня идея термодинамического дерева распространена на системы с нестрогой выпуклыми функциями; показана возможность использования в

анализе физико-химических систем не полных, а частичных деревьев и предложены алгоритмы построения последних.

В отличие от ранее предложенных алгоритмов на основе двухэтапной методики Е.Г. Анциферова, предложена связанная с построением дерева схема точных вычислений на первом этапе этой методики.

На основе правила множителей Лагранжа получен аналитический вид и исследованы свойства термодинамических ограничений на макроскопическую кинетику, задающих многообразие равновесия стадий (МРС) химических реакций, что вносит существенный вклад в построение макрокинетических блоков МЭПС.

Научное и практическое значение настоящей работы определяется, во-первых, настолько полным развитием идеи термодинамического дерева, что ее стало возможным эффективно использовать в теоретических и прикладных исследованиях, и, во-вторых, созданием математически точных эталонных алгоритмов расчетов с помощью МЭПС, которые позволяют оценивать корректность результатов термодинамического анализа различных природных и технических систем.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Обоснование возможности преобразования балансных многогранников термодинамических систем в граф-дерево при нестрогой выпуклости или линейности характеристических функций.
2. Раскрытие зависимостей между особенностями балансных ограничений в моделях областей достижимости и частичных равновесий и размерами (числами вершин и ребер) термодинамических деревьев.
3. Установление условий замены полных деревьев графов балансных многогранников частичными в термодинамическом анализе физико-химических систем.
4. Вывод кинетических ограничений и возможность их учета при уточнении размеров области термодинамической достижимости.
5. Алгоритмы построения частичных термодинамических деревьев и обоснование их эффективности при решении энергетических и экологических задач.
6. Вычислительный инструмент THEODORE Tree, реализующий обратный алгоритм построения термодинамического дерева.

Личный вклад диссертанта. Автору принадлежат постановки и решения задач установления зависимостей размеров термодинамических деревьев от разреженности (наборов нулей) матриц коэффициентов балансных уравнений, избыточности отдельных реагентов и размерности вектора концентраций веществ в исходном состоянии. Им же поставлена и решена задача поиска максимума целевой функции МЭПС в области термодинамической достижимости. Диссертант самостоятельно обосновал построение термодинамических деревьев при нестрогой выпуклости характеристической функции, разработал и реализовал на языке Python алгоритмы их построения. Автор предложил два способа вывода для уравнений многообразий равновесия

стадий и оценил преимущества каждого. Вычислительный инструмент THEODORE Tree построен автором с использованием вычислительной системы THEODORE, разработанной И.А.Ширкалиным. Общая постановка задач диссертации сделана автором совместно с руководителем.

Апробация работы. Полученные результаты работы представлены на конференции молодых ученых ИВТ СО РАН (Новосибирск, 2000); конференциях научной молодежи ИСЭМ СО РАН (Иркутск, 2000, 2001 и 2002); Российской конференции "Дискретная оптимизация и исследование операций" (Владивосток, 2007); Всероссийской конференции "Современные проблемы термодинамики и теплофизики", (Новосибирск, 2009); Байкальских международных школах-семинарах "Методы оптимизации и их приложения" (Северобайкальск, 2008, Листвянка, 2011); Всероссийских семинарах "Моделирование неравновесных систем" (Красноярск, 2001, 2002, 2006–2012); Международных конференциях по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (Алушта, 2007, 2009, 2011, 2013); Международных конференциях по неравновесным процессам в соплах и струях (Алушта, 2008, 2010); Международной конференции по Математике в Химической кинетике и Инженерных науках (MaCKiE 2011, Германия, 2011).

Основные результаты работы на разных этапах ее выполнения обсуждались в ведущих научных организациях: Институте вычислительного моделирования СО РАН (г. Красноярск), Московском авиационном институте (г. Москва), Институте систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН (г. Иркутск), Институте математики, экономики и информатики ИГУ (г. Иркутск), Институте динамики систем и теории управления СО РАН (г. Иркутск).

Публикация результатов. Основные результаты диссертации опубликованы в 25 работах, перечень которых приведен в конце автореферата. В том числе три работы опубликованы в изданиях из перечня ВАК.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 137 наименований. Материал изложен на 136 страницах печатного текста и включает 25 рисунков и 8 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведен краткий обзор проблемы построения алгоритмов для расчета частичных термодинамических равновесий в физико-химических и технических системах на основе выдвинутой А.Н. Горбанем идеи термодинамического дерева. Дано обоснование актуальности решаемой проблемы, кратко излагается структура и содержание работы.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы по трем направлениям: 1) работы, связанные с анализом областей достижимости и частичных равновесий, среди которых, в свою очередь, выделяются исследования, посвященные термодинамической интерпретации уравнений кинетики и непосредственному термодинамическому моделированию; 2) математические и физико-математические работы, посвященные построению

дерева функции и его частного случая – термодинамического дерева; 3) составляющие математическую основу настоящей диссертации работы по выпуклому анализу, топологии и теории графов. В результате обзора выявлены как опубликованные научные положения, которые могут быть использованы в исследовании, так и нерешенные проблемы, требующие дальнейшего анализа.

Исследуется параметрическая МЭПС с субъективным критерием оптимальности, которая в предлагаемой автором диссертации системе обозначений выглядит следующим образом

$$F(x) = c^T x \rightarrow \max, \quad (1)$$

$$Ax = b, \quad x \geq 0, \quad (2)$$

$$x \in D_t(x^{\text{in}}) = \{x : x^{\text{in}} \preceq x\}, \quad (3)$$

где c – вектор ранжирующий полезность соответствующих компонентов вектора состава x ; A – $(m \times n)$ -матрица коэффициентов уравнений материального баланса; $b = Ax^{\text{in}}$; x^{in} – вектор начального состава; $D_t(x^{\text{in}})$ – область термодинамической достижимости; знак " \preceq " (предшествует или эквивалентно) в выражении (3) понимается в термодинамическом смысле: $x^1 \preceq x^2$, если существует путь из x^1 в x^2 , вдоль которого энергия Гиббса

$$G(x) = \sum_{j=1}^k \left(G_j^0 + RT \ln \left(P \frac{x_j}{\sigma} \right) \right) x_j + \sum_{j=k+1}^n G_j^0 x_j \quad (4)$$

монотонно не возрастает, x_j – количество вещества $j = \overline{1, k}$ в газообразной фазе, а $j = \overline{k+1, n}$ – в конденсированной, $\sigma = \sum_{j=1}^k x_j$.

Для таких МЭПС двухэтапная методика Е.Г. Анциферова дает решение x^{ext} , которое может иметь погрешность. Погрешность возникает в случае "термодинамического ухаба", при котором характеристическая функция вдоль отрезка от начального состояния x^{in} до максимума целевой функции по условиям материального баланса x^{mat} изменяется немонотонно. При помощи построения термодинамического дерева x^{ext} находится без погрешности. Это можно проиллюстрировать на примере изомеризации, в котором используются результаты расчетов превращений трех изомеров гексана: n -гексана (x_1), 2-метилпентана (x_2) и 3-метилпентана (x_3) при $T = 600$ К и $P = 0.1$ МПа. Графическая интерпретация выполненного анализа представлена на рис. 1, а, б, x^{eq} – точка конечного равновесия. Построенное дерево, заменяющее многогранник материального баланса $D(x^{\text{in}})$, позволяет изучать поведение как характеристической термодинамической функции (в данном случае энергии Гиббса), так и целевой функции $F(x)$. Представленные на рис. 1, а допустимые траектории движения из точки $x^{\text{in}} = (1, 0, 0)$ в точки x_3^{ext} и x_2^{ext} на дереве отображаются соответственно путями $1-\varepsilon_3$ и $1-\varepsilon_3-\varepsilon_2$. Движение от точки ε_3 к точке 3 (максимально допустимому значению x_3 по условию материального

баланса x_3^{mat}) и от точки ε_2 к точке 2 (x_2^{mat}) оказывается невозможным из-за возрастания энергии Гиббса. Точки ε_3 и ε_2 – уровни G (изопотенциальные поверхности: $G(\varepsilon_3) = -424.118$ и $G(\varepsilon_2) = -425.672$ кДж/моль), на которых должны располагаться экстремальные составы x_3^{ext} и x_2^{ext} . По методике Е.Г. Анциферова для нахождения x_2^{ext} решением является точка \tilde{x}_2^{ext} , что приводит к вышеупомянутой погрешности.

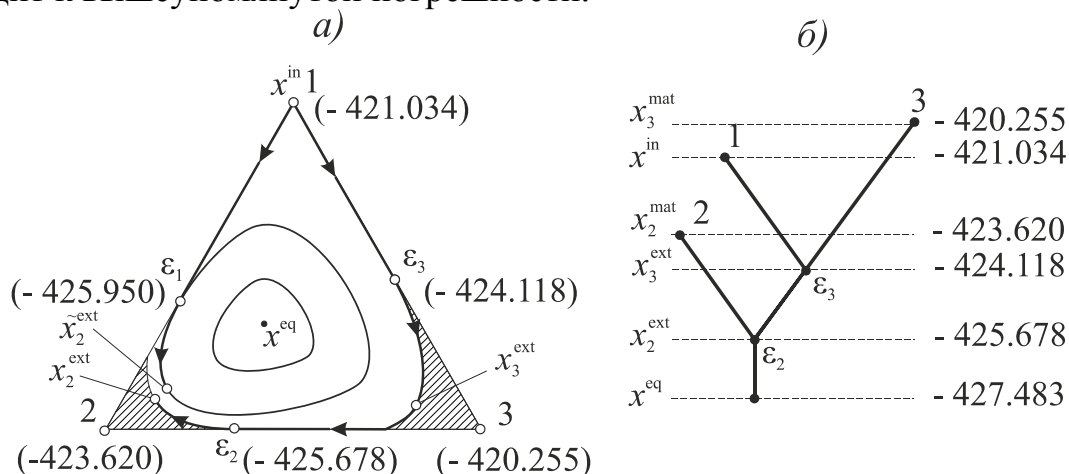


Рис. 1. Многогранник материального баланса (а) и термодинамическое дерево (б) реакции изомеризации гексана. $T = 600$ К, $P = 0,1$ МПа. Числами обозначены значения функции Гиббса, кДж/моль.

Построение точных алгоритмов требует преодоления нескольких трудностей. Во-первых, алгоритм предполагает знание полного графа D , числа вершин и ребер которого в реальных системах могут быть неприемлемо велики для анализа. Во-вторых, теоретическое обоснование предложенной методики А.Н. Горбанем сделано только для случая строго выпуклых характеристических функций (для идеального газовых физико-химических систем). Применимость методики для общего случая пока не доказана и не исследовалась.

Вторая глава посвящена математическим особенностям МЭПС, выпуклому анализу термодинамических характеристических функций и областей термодинамической достижимости, исследованию особенностей системы ограничений. Детально рассмотрено влияние на эти особенности разреженности матрицы коэффициентов балансных уравнений и избыточности концентраций отдельных реагентов.

Автор диссертации дополняет модель (1)–(4) позволяющим учитывать макрокинетику условием:

$$\psi_i(x) - K_i^* \leq 0, \quad i = \overline{1, r}, \quad (5)$$

где $\psi_i(x)$ – функция соотношения продуктов прямой и обратной реакции, K_i^* – константа равновесия i -й реакции.

Среди математических особенностей МЭПС выделяются следующие: 1) большое количество вершин и ребер многогранника материального баланса; 2) избыточность ограничений типа неравенств; 3) вырожденные вершины;

4) выпуклость целевых функций и областей определения; 5) нарушение строгой выпуклости при рассмотрении конденсированных веществ; 6) нарушение выпуклости как таковой (возможно в задачах с ограничениями на кинетику); 7) неединственность решения задачи линейного программирования (ЛП).

Вырожденные вершины на практике встречаются редко. Их признаком является число веществ в начальном состоянии меньше, чем число балансов. Неединственность решения задачи ЛП может повлечь за собой множественность решений МЭПС. Это означает, что x^{ext} совпадает с x^{mat} . Если уровень характеристической функции, ограничивающий множество достижимости, меньше значения равновесия на грани – решении ЛП, то при поиске x^{ext} необходимо рассматривать всю эту грань.

С математической точки зрения, термодинамические характеристические функции можно попарно обобщать: энергии Гиббса и Гельмгольца, энтальпию и внутреннюю энергию, энтропии. Так, энергии Гиббса $G(x)$ и Гельмгольца $F(x)$ относительно постоянных: G_j^0 и F_j^0 (молярных энергий), R (газовой постоянной), T (температуры), P (давления) и V (объема) – аналогичны. Другими словами, поскольку $R > 0$ и $T > 0$ функция

$$f(x) = -\beta \left(\sigma(x) \ln \sigma(x) - \sum_{j=1}^n x_j \ln x_j \right) + \sum_{j=1}^n \gamma_j x_j, \quad (6)$$

при $\beta > 0$ (т. к. $\beta = RT$) является их обобщением, с той лишь разницей, что при $P, T - \text{const}$ $\gamma_j = G_j^0 + RT \ln P$, а при $V, T - \text{const}$ $\gamma_j = F_j^0 + RT \ln V$. Для доказательства строгой выпуклости функции (6) сформулированы и доказаны следующие утверждения.

Утверждение 1. Балансный q -многогранник D , при $a_{ij} \geq 0$, $b_i > 0$, можно представить в виде пересечения m симплексов.

Доказательство основано на применении элементарных преобразований системы $Ax = b$ к эквивалентной $\tilde{A}x = \tilde{b}$, в которой $\tilde{a}_{ij} > 0$, $\tilde{b}_i > 0$, $i = \overline{1, m}$,

$j = \overline{1, n}$ в силу общего условия положительности: $\sum_{i=1}^m \lambda_i a_{ij} > 0$, $j = \overline{1, n}$, которое

характерно для рассматриваемых систем. Каждое из ограничений такой системы вместе с неравенствами $x \geq 0$ задает симплекс.

Утверждение 2. Если некоторая функция $f(x)$ выпукла на всех симплексах $S_i = \{x : a_i^T x = b_i, x \geq 0, a_i > 0, b_i > 0, i = \overline{1, m}\}$, то она выпукла и на

многограннике $D = \bigcap_{i=1}^m S_i$.

Доказательство основано на взаимно однозначном соответствии между выпуклостью $f(x)$ и выпуклостью надграфика или эпиграфа f

$\text{epif} = \{(x, \mu) \mid x \in D, \mu \in R, \mu \geq f(x)\}$, для которого справедливо $\text{epif} = \bigcap_{i=1}^m \text{epi}_i f$ если $\text{epi}_i f = \{(x, \mu) \mid x \in S_i, \mu \in R, \mu \geq f(x)\}$, $i = \overline{1, m}$.

Утверждение 3. Функции $G(x)$, $F(x)$ строго выпуклы на симплексе $S = \{x : a^T x = b, x \geq 0, a > 0, b > 0\}$.

В доказательстве показано, что вторая производная по направлению функции (6) на симплексе, сводится к выражению

$$\langle x^2 - x^1, M(x)(x^2 - x^1) \rangle = \beta \left(\alpha_k \left(\sum_{j=1}^n \alpha_j \left(\frac{1}{x_j} - \frac{1}{\sigma} \right) \right) + \sum_{j=1}^n \frac{\alpha_j^2}{x_j} \right) > 0. \quad (7)$$

Относительно $G(x)$ и $F(x)$ можно сказать, что их матрицы Гессе совпадают с (7), при $\beta = RT$. Следовательно, они так же выпуклы на S . На основании утверждений 1-3 можно заключить, что эти функции строго выпуклы на многограннике D .

Размеры балансного многогранника могут быть неприемлемо велики для анализа. Например, для задачи, в которой $n = 100$, $m = 10$, максимальное число вершин может быть равно C_{100}^{10} , а ребер – C_{100}^{11} . Построить его граф, а тем более соответствующее ему термодинамическое дерево, практически не представляется возможным. Способы упрощения алгоритма построения можно проиллюстрировать на конкретном примере. Для реакции горения углерода в воздухе с коэффициентом его избытка $\alpha = 1.2$ D задается матрицами:

$$b^T = (5.667; 13.6; 25.5), \quad A = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 & 1 & 2 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 2 \end{pmatrix},$$

а компоненты: $x_1 - C_{(c)}$, $x_2 - \text{CO}$, $x_3 - \text{CO}_2$, $x_4 - \text{O}$, $x_5 - \text{O}_2$, $x_6 - \text{NO}$, $x_7 - \text{NO}_2$, $x_8 - \text{N}_2$. Для этого случая количество возможных вершин $C_8^3 = 56$, но как видно из рис. 2, а их на самом деле 12. Причиной являются два свойства системы ограничений: разреженность матрицы A – набор нулей в какой-либо строке и избыточность одного неравенства. В первой и третьей строке по пять нулей, следовательно, C_5^3 переборов дважды можно не делать, так как вершины ими не задаются. Избыточным в этом примере является ограничение на концентрацию азота $x_8 \geq 0$, поэтому в многограннике вместо восьми четырехмерных граней всего семь (см. рис. 2, б). Соответственно, еще $C_7^3 = 35$ перестановок не задают вершины.

Для учета разреженности в общем случае предлагается подход исследования пересечений мультииндексов, соответствующих номерам нулевых коэффициентов матрицы A . Рассматриваются множества пересечений: $I_r^0 = \bigcap_{s=1}^p I_s^0$, $p = \overline{1, m}$, $i = \overline{1, m}$, где I_s^0 – множество индексов,

соответствующих нулевым компонентам i -ой строки A ; $r = \overline{1, m^2 - 1}$. Можно точно определить обусловленное разреженностью количество мультииндексов, не задающих вершины. Количество таких мультииндексов мощности m , определяется по формуле:

$$\kappa = \sum_{r_1} C_n^{|I_{r_1}^0|} - \sum_{r_2} C_n^{|I_{r_2}^0|}, \quad (8)$$

где $\{r_1, r_2: r_1 = r, \text{ если } p - \text{нечетное}; r_2 = r, \text{ если } p - \text{четное}\}$.

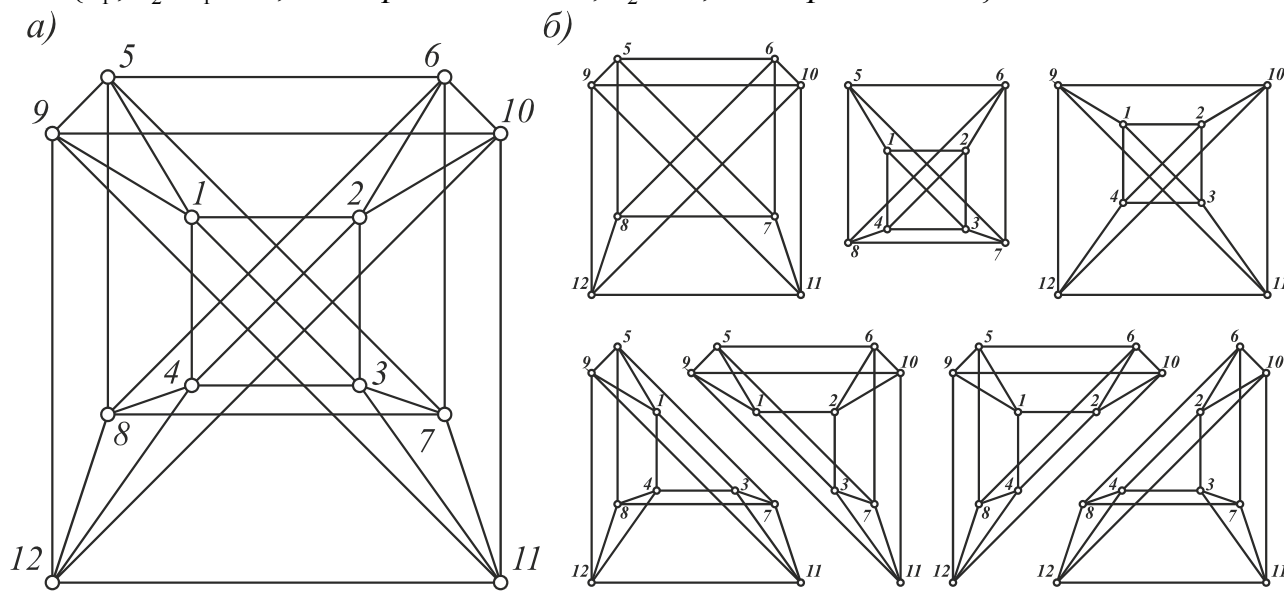


Рис. 2. Графы пятимерного многогранника материального баланса (а) и его четырехмерных граней (б) для реакции горения углерода в воздухе.

В третьей главе обсуждаются особенности задач с нестрогим выпуклыми характеристическими термодинамическими функциями. Выведено условие нарушения их строгой выпуклости. Предложены алгоритмы построения термодинамических деревьев, в том числе и на частичных гранях балансных многогранников, даны оценки точности этих алгоритмов и их вычислительной эффективности в целом. Рассмотрены вопросы использования деревьев в общей методике поиска экстремальных частичных равновесий. Приведен вывод уравнений многообразий равновесия стадий реакций, формирующих одну из разновидностей макрокинетических ограничений в МЭПС.

В 1986 г. Б.М. Кагановичем, С.П. Филипповым был обозначен подход, в котором вещества в каждой из фаз рассматриваются как отдельные компоненты. Увеличив размерность задач, не нарушая физической сути, исследователи избавились от их интервального задания. В предложенной постановке эти задачи становятся либо строго, либо нестрогим выпуклыми. Тогда как при применении правила фаз Гиббса выпуклость может нарушаться. На рис. 3, а приведена энергия Гиббса для реакции изомеризации бутана, построенная по правилу фаз, для случая, в котором возможно состояние, когда оба его изомера конденсированные. Видно, что функция $G(x)$ имеет два локальных минимума, что затрудняет численный поиск точки равновесия.

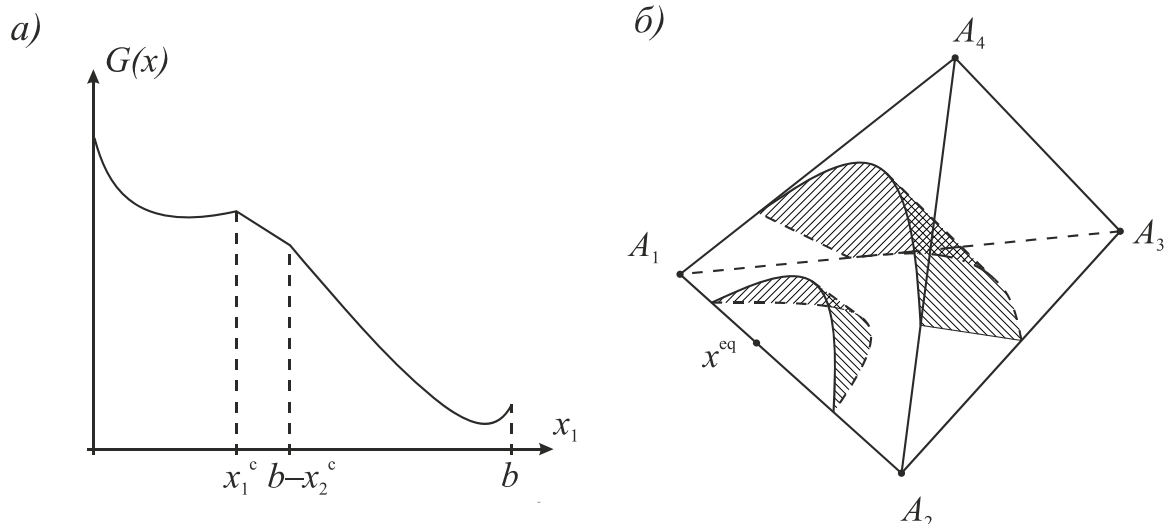


Рис. 3. Энергия Гиббса, построенная по правилу фаз (а), поверхности ее уровней при выделении отдельных компонентов (б) для изомеризации бутана.

На рис. 3, б приведен балансный многогранник с поверхностями уровней энергии Гиббса для этой же реакции, но конденсированные вещества учтены как отдельные компоненты. При такой постановке $D_i(x^{in})$ является выпуклым множеством. Соответственно, МЭПС в этом случае формирует задачи выпуклого программирования (ВП).

Обоснован алгоритм построения термодинамического дерева для задач с нестрогими выпуклыми функциями. Условие, при котором строгая выпуклость нарушается, выведено на основе следующего утверждения.

Утверждение 4. На любом из многообразий, задаваемых уравнениями

$$\Phi x = 0, \text{ где } \Phi_{ij} = \begin{cases} \alpha_j, & \text{при } i = j \\ -\alpha_j, & \text{при } i-1 = j \\ 0, & \text{при } i \neq j \text{ и } i-1 \neq j \end{cases}, \quad \alpha_j > 0, \quad \forall j = \overline{1, k-1}, \quad i = \overline{1, n} \quad (9)$$

функция $G(x)$ становится линейной, если первые k компонентов идеальные газы, а остальные $n-k$ – конденсированные вещества.

Доказательство проводится подстановкой фундаментальных решений системы (9) в функцию – энергию Гиббса. Размерность множеств, на которых $G(x)$ линейна, равна $n - \text{rang} \begin{bmatrix} A \\ \Phi \end{bmatrix}$, т.е. разности n и ранга матрицы, получаемой вертикальным объединением матриц A и Φ . На симплексе, например, выделяются два вида граней: D_{k-1}^g – газовая, которая является наибольшей и на которой $G(x)$ строго выпукла; D_{n-k-1}^{gl} – грань, на которой $G(x)$ линейна.

На рис. 4 изображен граф четырехмерного симплекса, соответствующий случаю с тремя газовыми и двумя конденсированными веществами. Указано выделение газовой грани D_{k-1}^g и остального каскада. Пунктиром обведена грань D_{n-k-1}^{gl} .

Преобразование графа многогранника D в термодинамическое дерево возможно с помощью двух алгоритмов: прямого и обратного. Первый позволяет яснее понять суть преобразования (приведен в объяснениях рис. 1). Второго оказывается проще в программной реализации:

1. Составляется граф балансного многогранника D .
2. Составляется список вершин $D_0 = \{v_1, \dots, v_l\}$.
3. Составляется список ребер $D_1 = \{D_1^1, \dots, D_p^1\}$.
4. Рассчитываются минимальные значения $G(x)$ на ребрах ε_k , $k = \overline{1, p}$.
5. Значения ε_k упорядочиваются в направлении их убывания.
6. Для каждого ε_k проверяется, принадлежат ли соединяемые ребром D_k^1 вершины к разным компонентам линейной связности, т.е. является ли ε_k точкой ветвления.
7. Если принадлежат, то точка ветвления ε_k соединяется с вершинами инцидентными D_k^1 , либо с наименьшими ε , соответствующими соединяемым компонентам. Эти компоненты объединяются в одну вершину.
8. Проверяется, не осталось ли несвязных компонент. Если не осталось, то точка x^{eq} соединяется с последним ε_k . Работа алгоритма заканчивается.
9. Точка ε_k соединяется со следующей в порядке убывания значений точкой ε и осуществляется переход к пункту 6.

Описан алгоритм построения дерева на частичной грани, и предложен критерий ее выбора. Кроме того, показано, что в ряде случаев можно существенно сократить объем вычислений. Для идентификации таких случаев введено понятие иерархичности равновесий на ребрах многогранника D .

Определение. Будем говорить, что экстремальные значения $\varepsilon_k = \min_{x \in D_k^1} G(x)$ находятся в иерархии в смысле термодинамического дерева (дерева функции), если на каждом этапе ветвления несвязными оказываются вершина и односвязная область – подмножество D .

При наличии этого свойства все дуги, примыкающие к самой длинной цепи дуг, называемой геодезической, инцидентны висячим вершинам. Соответственно, ветвление, при котором из многогранника выделяется вершина, происходит при наибольшем значении ε на ребрах, инцидентных ей. Поэтому, для определения уровня $G(x) = G^{\text{ext}}$, которому принадлежит x^{ext} – решение (1)–(3), достаточно сравнить два значения ε^{in} и ε^{mat} – максимальные минимумы $G(x) = G^{\text{ext}}$ на ребрах инцидентных x^{in} и x^{mat} . Искомое значение $G^{\text{ext}} = \varepsilon^{\text{in}}$, если $\varepsilon^{\text{in}} > \varepsilon^{\text{mat}}$, и $G^{\text{ext}} = \varepsilon^{\text{mat}}$ в противном случае.

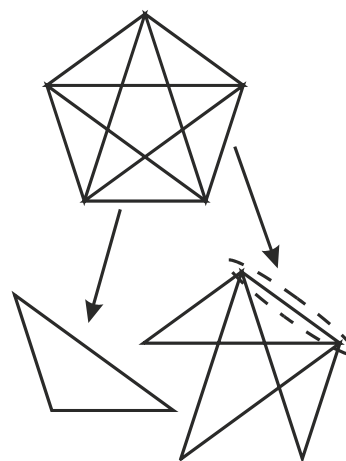


Рис. 4. Деление четырехмерного симплекса при трех газовых и двух конденсированных веществах.

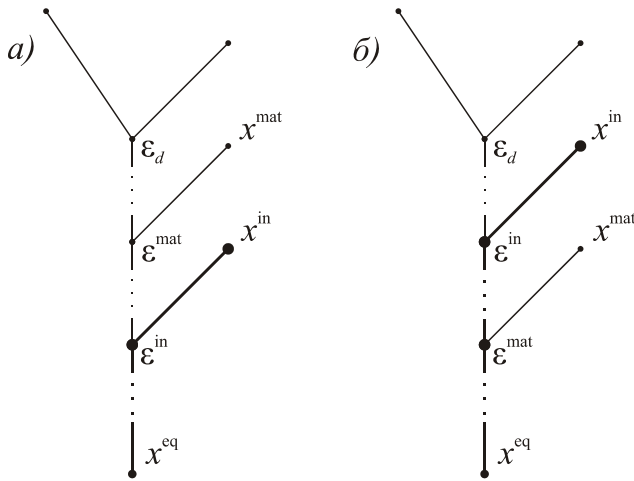


Рис. 5. Термодинамические деревья с разными соотношениями между ε^{in} и ε^{mat} : а) $\varepsilon^{\text{mat}} > \varepsilon^{\text{in}}$, б) $\varepsilon^{\text{in}} > \varepsilon^{\text{mat}}$.

На рис. 5 изображены термодинамические деревья со значениями ε , расположенными иерархическим образом. Жирным выделены части, эквивалентные состояниям, достижимым из x^{in} . Такой порядок для экстремальных значений характеристической функции однозначно устанавливается в реакциях изомеризации, балансным многогранником в которых является симплекс. Для доказательства этого факта приводятся вспомогательная Лемма и утверждение.

Утверждение 5. Значения ε_k на одномерных гранях симплекса обладают иерархией в смысле термодинамического дерева.

Доказательство опирается на вспомогательную Лемму.

Лемма. Если $G(v_2) > G(v_3)$, то $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$, где $\varepsilon_1 = \min_{x \in [v_1, v_2]} G(x)$, $\varepsilon_2 = \min_{x \in [v_1, v_3]} G(x)$, а

v_1, v_2, v_3 – любые три вершины n -мерного симплекса.

Многообразия равновесия стадий представляют собой еще один, принципиально иной способ уточнения решения x^{ext} за счет сокращения термодинамически допустимой области. МРС для физико-химических систем, определяется как геометрический объект в пространстве составов, отражающий границу между областями протекания прямой и обратной реакций. Такое многообразие должно содержать точку равновесия, т.е. должно выполняться условие $\varphi(x^{\text{eq}}) = 0$, если $\varphi(x) = 0$ уравнение МРС.

Для вывода уравнений МРС используется правило множителей Лагранжа как условие оптимальности термодинамической функции. Для физико-химической системы функция Лагранжа имеет вид: $L(x, \lambda) = G(x) + (b - Ax, \lambda)$.

Продифференцировав ее по x , получаем систему трансцендентных уравнений:

$$\nabla G(x) = A^T \lambda, \quad (10)$$

где A^T – транспонированная матрица материального баланса. Компоненты

$\nabla G(x)$ имеют вид $\frac{\partial G}{\partial x_j} = G_j^0 + RT \ln x_j - RT \ln \sigma$, а правые части (10) образуют

вектор-столбец, компоненты которого отражают элементарный состав соответствующих им веществ начального списка. Поскольку строки матрицы A^T отражают доли химических элементов в составе реагентов, то для любой реакции вида

$$v_i^+ A_i = v_i^- A_i, \quad (11)$$

где v_i^+ и v_i^- – векторы стехиометрических коэффициентов исходных реагентов и продуктов i -ой реакции, выполняется соотношение $v_i^+ A^T \lambda = v_i^- A^T \lambda$.

При помощи арифметических действий, из (10) для (11) можно вычислить константу равновесия – как через скорости прямой и обратной реакций, так и через количества веществ в равновесном состоянии. Константа равновесия i -ой реакции K_i^* , выраженная через скорости, будет иметь вид $K_i^* = k^+/k^- = \exp(G^0(v_i^- - v_i^+)/RT)$, а через равновесные количества веществ – $K_i^* = \prod_{j=1}^n x_j^{eq v_{ij}^-} \sigma^{eq v_{ij}^+} / \prod_{j=1}^n x_j^{eq v_{ij}^+} \sigma^{eq v_{ij}^-}$. Следовательно, в точке равновесия выполняется равенство

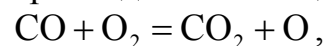
$$\exp(G^0(v_i^- - v_i^+)/RT) = \prod_{j=1}^n x_j^{eq v_{ij}^-} \sigma^{eq v_{ij}^+} / \prod_{j=1}^n x_j^{eq v_{ij}^+} \sigma^{eq v_{ij}^-}. \quad (12)$$

Следует заметить, что на любой из l -мерных граней ($l \leq n - m$) балансного многогранника, соответствующее возможной реакции равенство (12) так же выполняется. Из чего можно заключить, что многообразие равновесия стадий выражается как

$$K_i^* - \prod_{j=1}^n x_j^{v_{ij}^-} \sigma^{v_{ij}^+} / \prod_{j=1}^n x_j^{v_{ij}^+} \sigma^{v_{ij}^-} = 0. \quad (13)$$

При детальном изучении физико-химических процессов подробно исследуются четыре принципиально отличающихся вида элементарных реакций: 1) изомеризации, 2) обмена, 3) присоединения, 4) диссоциации. Многообразия равновесия стадий для каждого из этих типов обладают своими особенностями, и задаются выражениями $x_2 - K_i^* x_1 = 0$, $x_3 x_4 - K_i^* x_1 x_2 = 0$, $x_3 \sigma - K_i^* x_1 x_2 = 0$, $x_2^2 - K_i^* x_1 \sigma = 0$ соответственно. Следовательно, для первого типа реакций МРС является линейным, а для трех остальных – квадратичными.

На рис. 6 изображены кривые равновесия стадий для реакции горения монооксида углерода в кислороде. Наблюдаются реакции обмена, присоединения и диссоциации:



$\text{CO} + \text{O} + \text{M} = \text{CO}_2 + \text{M}$ и $\text{O}_2 + \text{M} = \text{O} + \text{O} + \text{M}$ соответственно. На ребрах с нулевыми содержаниями CO_2 и CO идет только реакция диссоциации.

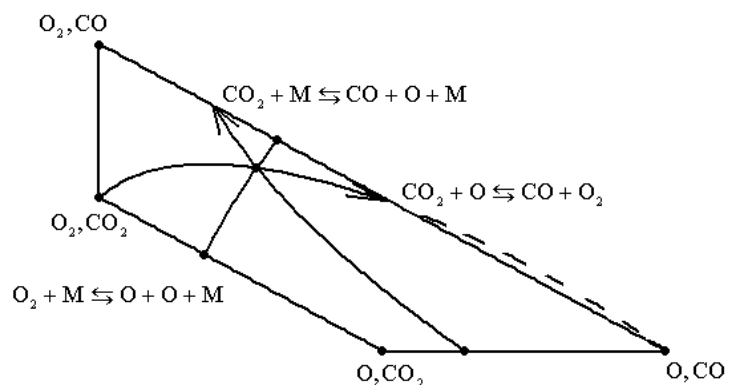


Рис. 6. Кривые равновесия стадий для реакции горения монооксида углерода в кислороде.

В ходе релаксации к состоянию равновесия система не может пересечь МРС, т.е. разность в левой части (13) не может изменить знак. Соответственно, допустимая область $D_i(x^{\text{in}})$ сокращается до соответствующего сегмента.

Необходимо отметить, что для построения МРС нет необходимости знать истинный механизм химического превращения, поскольку дополнительные термодинамические ограничения соблюдаются для любой стехиометрии.

В четвертой главе обсуждается программная реализация построения термодинамического дерева. Разработанный инструмент THEODORE Tree реализован на языке Python и использует вычислительную систему THEODORE, созданную И.А. Ширкалиным, основные конструкции которой вместе с командами служебного языка TAL, приведены в этой же главе. Описаны способы тестирования разработанного инструмента, выявляющие его приспособленность к особенностям решаемых задач и их размерности.

Программа THEODORE Tree использует выдачу вычислительной системы THEODORE, содержащую описание списка веществ и элементов, их фаз, матрицы материального баланса и вектора количеств элементов. С использованием этой информации THEODORE Tree формирует набор задач на языке TAL для вычисления термодинамических потенциалов в вершинах многогранника и равновесий на его ребрах.

Далее, в THEODORE Tree производится реализация обратного алгоритма построения термодинамического дерева. Экстремальным значениям на ребрах присваиваются четыре типа свойств: новый куст, ветвь (присоединение вершины), соединение кустов, простой узел (без каких либо присоединений). Соединение кустов отсутствует в случае, когда наблюдается иерархичность равновесий на ребрах. Все реальные примеры, решенные автором, обладали этим свойством. Для реализации алгоритма создается двумерный массив, каждый столбец которого содержит информацию: веса ребер, номера ребер, пару номеров инцидентных вершин, пару номеров кустов дерева (изначально нули). Массив обрабатывается таким образом, что для каждой ветви формируется строка, содержащая полную схему для восстановления графа-дерева.

Итоговая информация о свойствах элементов термодинамического дерева (ветвях, узлах и кустах) вместе со значениями потенциалов записывается в файл theotree.txt в табличном виде с приведением химических составов, соответствующих вершинам и ребрам многогранника D (см. табл. 1). Номерам столбцов в таблице соответствуют следующие характеристики дерева: 1 – равновесные значения функции энергии Гиббса на ребрах (назначаются весами графа балансного многогранника); 2 – номера этих ребер; 3, 4 – номера вершин, инцидентных ребрам столбца 2, если значения отличны от нуля (нулевые значения информируют либо о новой ветви, либо о простом узле); 5, 6 – номера кустов дерева; 7 – свойства элементов дерева (новый куст, ветвь, узел, соединение кустов); 8 и 9 – инцидентности вершин (ниже в подобных таблицах наборы веществ), которым сопоставляются ребра (столбец 2) и вершины (столбец 4) соответственно. Ячейки девятого столбца заполняются только для строк, соответствующих ветвям дерева.

Инструмент THEODORE Tree был протестирован на абстрактном примере, не обладающий иерархичностью, с балансным многогранником –

четырёхмерным симплексом. Веса на ребрах жестко инициализированы в программе. Тестирование показало, что алгоритм работает верно. Для неиерархических случаев обнаруживаются новые кусты и их соединения.

Таблица 1. Построение термодинамического дерева для реакции горения углерода (пять веществ, $T = 1500$ К)

1	2	3	4	5	6	7	8	9
-6072.998	1	1	3	1	1	New	(C/c,CO ₂ ,NO)-(C/c,NO ₂ ,O ₂)	
-6203.016	3	0	2	1	1	Branch	(C/c,N ₂ ,O ₂)-(C/c,NO ₂ ,O ₂)	C/c,N ₂ ,O ₂
-8495.982	2	0	4	1	1	Branch	(CO ₂ ,N ₂ ,NO)-(C/c,CO ₂ ,NO)	CO ₂ ,N ₂ ,NO
-8922.622	5	0	5	1	1	Branch	(CO ₂ ,N ₂ ,O ₂)-(CO ₂ ,N ₂ ,NO)	CO ₂ ,N ₂ ,O ₂
-8922.794	4	0	0	1	1	Knot	(CO ₂ ,N ₂ ,O ₂)-(C/c,N ₂ ,O ₂)	

На реальных примерах тестировалась максимальная размерность задач, для которой возможна работа THEODORE Tree. Неподъемной оказалась задача образования фтороводорода при горении Мугунского угля (54 вещества, 16 балансов). Происходил timeout (остановка по времени исполнения кода) примерно через полтора часа работы ПК. Однако, если предполагать, что для задач исследуемого типа свойственна иерархичность, то при незначительных изменениях программы вычисление значения уровня функции, выступающего в качестве ограничения в (1)–(5), не составляет труда для реальных задач любой размерности. Возможна визуализация графа – термодинамического дерева при помощи стандартной библиотеки graph.py, но такой задачи автор не ставил.

Поскольку программа использует комплекс THEODORE на этапах постановки и вычислений равновесий на ребрах и значений в вершинах, инструмент полностью совместим с базами данных этого комплекса. Совместимость с другими базами термодинамических данных не проверялась.

Пятая глава служит для иллюстрации эффективности построения деревьев на примерах анализа процессов сжигания топлив и загрязнения атмосферы антропогенными выбросами. Рассмотренные примеры используются для оценки областей целесообразных теоретического и практического применений термодинамического дерева в будущем.

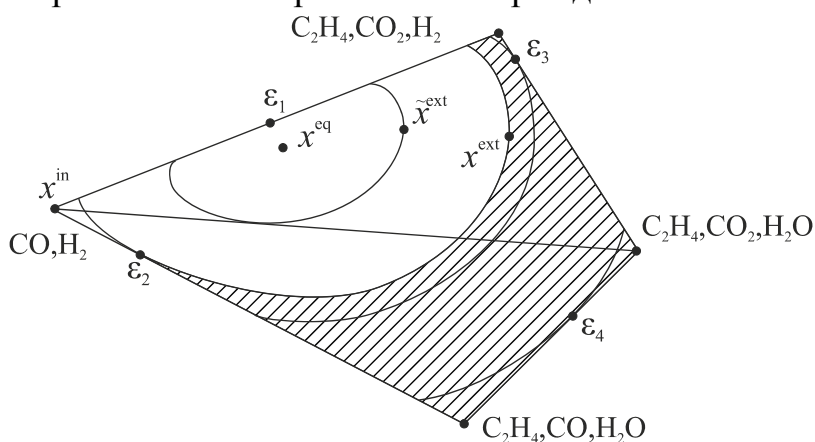


Рис. 7. Многогранник материального баланса для синтеза этилена.

На рис. 7 изображен многогранник материального баланса для синтеза этилена, который является ведущим продуктом основного органического синтеза и применяется для получения полиэтилена, окиси этилена, дихлорэтана, стирола, уксусной кислоты, этилбензола, этилового спирта, этиленгликоля, винилацетата. Проводится

каталитический процесс – Фишера-Тропша при $T=700$ К. При помощи построения термодинамического дерева получена точная верхняя оценка выхода этилена x^{ext} (табл. 2). По отношению к \tilde{x}^{ext} , определяемой по методике Е.Г. Анциферова, она увеличилась на 15.5%.

Таблица 2. Результаты расчета синтеза этилена

Вещества	x^{in} , моль	x^{eq} , моль	x^{mat} , моль	\tilde{x}^{ext} , моль	x^{ext} , моль
CO	1	0.483	0	0.246	0.101
H ₂	1	0.688	0	0.511	0.345
CO ₂	0	0.240	0.333	0.339	0.381
H ₂ O	0	0.036	0.333	0.074	0.138
C ₂ H ₄	0	0.138	0.333	0.207	0.259
G,кДж	-359.96	-363.67	-354.33	-362.91	-361.08
Выход C ₂ H ₄ , %	0	41.44	100	62.16	77.75

Максимальная размерность задачи, для которой было проведено построение термодинамического дерева с помощью THEODORE Tree, оказалась следующей – 23 вещества, 5 балансов. В качестве списка веществ выбраны два в конденсированной фазе (C_(с) и H₂O_(l)) и 21 идеальный газ (CH, CH₂, CH₃, CH₄, CO, CO₂, H, H₂, H₂O, H₂SO₄, N, N₂, N₂O, NO, NO₂, O, O₂, S, SO, SO₂, SO₃), которые получаются в результате горения 1 кг угля (Ирша-Бородинский) в 7.309 кг воздуха (с избытком) при $T=1500$ К. В результате получилось 1500 вершин многогранника материального баланса вместо $C_{23}^5=33649$ и 13500 ребер вместо $C_{23}^6=100947$. В задаче наблюдается иерархичность в смысле термодинамического дерева.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

- 1) Уточняется оценка размеров многогранника материального баланса на основе характерных для физико-химических задач свойств системы ограничений: разреженности матрицы балансных соотношений и избыточности ограничений-неравенств. Доказана строгая выпуклость термодинамических характеристических функций на основе классического математического анализа.
- 2) Показано сведение задач с конденсированными веществами и идеальными растворами к постановкам со строго выпуклыми функциями. Обосновано построение термодинамического дерева для таких задач. Получен критерий, который позволяет определять нарушение строгой выпуклости.
- 3) Установлено, что построение дерева на частичных гранях не гарантирует совпадение решений основной задачи и задачи с укороченным списком веществ. Приводятся формальные описания прямого и обратного алгоритмов и пояснение преимущества второго перед первым. Обнаружено свойство иерархичности равновесий на ребрах балансных

многогранников, которое позволяет эффективно уменьшать количество решаемых постановок.

- 4) Выведены уравнения многообразий равновесия стадий реакций, позволяющие учитывать (лимитировать) отдельные стадии изучаемых процессов. Достоверность этих выражений подтверждается принадлежностью точки конечного равновесия каждому МРС по отдельности и их пересечению. Установлено, что МЭПС с ограничениями на кинетику такого типа в некоторых случаях становится задачей невыпуклой оптимизации, но для формально простых реакций, модель не обладает повышенной трудностью.
- 5) Разработана программа THEODORE Tree, реализующая обратный алгоритм с учетом недоказанности гипотезы о иерархичности равновесных значений термодинамических потенциалов на ребрах балансного многогранника. Протестирована адекватность алгоритма по отношению к неиерархичным случаям. Исследована размерность задач, в которых можно провести полное построение термодинамического дерева.
- 6) С использованием THEODORE Tree решены условные и реальные примеры горения топлив и химии нижних слоев атмосферы. В одном из них наблюдается неединственность решения задачи ЛП. Во всех наблюдается иерархия в смысле термодинамического дерева.

Публикации в журналах из перечня ВАК

1. Кучменко Е.В., Кейко А.В., Зароднюк М.С. Термодинамическое моделирование обводнения аэрозоля в атмосфере // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. Т. 10, №5 – С. 637–641.
2. Кучменко Е.В., Зароднюк М.С., Балышев О.А., Моложникова Е.В. Идентификация вклада теплоисточников в загрязнение снежного покрова городов // Известия РАН. Энергетика. – 2006. – №3. – С. 162–171.
3. Балышев О.А., Зароднюк М.С., Кучменко Е.В., Чипанина Е.В. Эколого-информационные технологии: оценка вклада теплоисточников в загрязнение снежного покрова промышленных зон // Инженерная экология. 2010. № 1. – С. 39–53.

Коллективные монографии

4. Зароднюк М.С. Построение алгоритмов на основе идеи термодинамического дерева // Термодинамические равновесия и экстремумы. Анализ областей достижимости и частичных равновесий в физико-химических и технических системах / Горбань А.Н., Каганович Б.М., Филиппов С.П. – Новосибирск: Наука, 2001. – С. 222–233.
5. Каганович Б.М., Кейко А.В., Шаманский В.А., Ширкалин И.А., Зароднюк М.С. Технология термодинамического моделирования. Редукция моделей движения к моделям покоя. – Новосибирск: Наука, 2010. – 234 с.

6. Kaganovich B.M., Keiko A.V., Shamansky V.A., Zarodnyuk M.S. On the Interrelations Between Kinetics and Thermodynamics as the Theories of Trajectories and States // *Chemical Kinetics*. – Rijeka: Intech, 2012. – P. 31–60.

Публикации в других изданиях

7. Зароднюк М.С. Преобразование областей определения термодинамических функций Ляпунова при поиске частичных равновесий // *Системные исследования в энергетике*. – Вып. 30. – Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2000. – С. 263–270.
8. Зароднюк М.С. Преобразование балансных многогранников в деревья для нестрогих выпуклых термодинамических функций // *Системные исследования в энергетике*. – Вып. 31. – Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2001. – С. 215–220.
9. Зароднюк М.С. Поиск оптимальных уровней термодинамических функций на основе преобразования областей их определения в деревья // *Моделирование неравновесных систем*. 2001. Материалы IV Всероссийского семинара. Красноярск. – С. 49–50.
10. Кучменко Е.В., Зароднюк М.С. Термодинамическое моделирование образования водных растворов на поверхности аэрозолей. – Иркутск, 2001. – 44 с. (Препр. / СО РАН ИСЭМ; № 11).
11. Зароднюк М.С. Некоторые математические особенности задач построения термодинамического дерева // *Системные исследования в энергетике*. – Вып. 32. – Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2002. – С. 208–212.
12. Зароднюк М.С. Алгоритмы построения термодинамических деревьев при поиске частичных равновесий // *Моделирование неравновесных систем*. 2002. Материалы V Всероссийского семинара. Красноярск. – С. 65–66.
13. Зароднюк М.С., Кейко А.В. Учет стехиометрических соотношений в экстремальных термодинамических моделях // *Моделирование неравновесных систем*. 2006. Материалы IX Всероссийского семинара. Красноярск. – С. 77.
14. Каганович Б.М., Шаманский В.А., Кейко А.В., Зароднюк М.С., Моделирование необратимых процессов в многокомпонентных и многофазных средах методами равновесной термодинамики // *Материалы XV международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСППС'2007)*. – М.: Вузовская книга, 2007. – С. 250–252.
15. Зароднюк М.С., Каганович Б.М., Кейко А.В. Равновесные математические модели неравновесных необратимых процессов // *Российская конференция "Дискретная оптимизация и исследование операций": Материалы конференции*. – Новосибирск: Изд-во Института математики, 2007. – С. 107.
16. Зароднюк М.С., Кейко А.В. Многообразие равновесия стадий для гетерофазных процессов на термодинамическом дереве // *Моделирование*

- неравновесных систем. 2007. Материалы X Всероссийского семинара. Красноярск. – С. 71.
17. Зароднюк М.С., Каганович Б.М., Кейко А.В., Шаманский В.А., Термодинамическое моделирование движения жидких и газообразных сред в энергетических установках и системах // Материалы VII Международной конференции по неравновесным процессам в соплах и струях (NPNJ'2008). – М.: Изд-во МАИ, 2008. – С. 198–200.
 18. Зароднюк М.С., Каганович Б.М., Кейко А.В. Применение графа-дерева в термодинамических моделях с ограничениями на макроскопическую кинетику // Труды XIV Байкальской международной школы-семинара "Методы оптимизации и их приложения". – Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2008. – Т. 4. – С. 28–37.
 19. Зароднюк М.С. Алгоритмы нахождения экстремальных промежуточных состояний при помощи термодинамического дерева // Моделирование неравновесных систем. 2008. Материалы XI Всероссийского семинара. Красноярск. – С. 96–99.
 20. Каганович Б.М., Шаманский В.А., Зароднюк М.С. Использование модели экстремальных промежуточных состояний в анализе механизмов необратимых процессов // Моделирование неравновесных систем. 2008. Материалы XI Всероссийского семинара. Красноярск. – С. 107–110.
 21. Каганович Б.М., Шаманский В.А., Ширкалин И.А., Зароднюк М.С. Технология моделирования физико-химических процессов на основе положений равновесной термодинамики // Материалы XVI международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСППС'2009). – М.: Изд-во МАИ-ПРИНТ, 2009. – С. 363–365.
 22. Каганович Б.М., Кейко А.В., Шаманский В.А., Зароднюк М.С. Термодинамика и построение физико-математических и технико-экономических моделей энергетических систем и технологий // Всероссийская конференция "Энергетика России в XXI веке: стратегия развития – восточный вектор". – Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2010. – 7 с.
 23. Zarodnyuk M.S., Keiko A.V., Kaganovich B.M. Elaboration of Attainability Region Boundaries in the Model of Extreme Intermediate States // *Studia Informatica Universalis*. – 2011. – Vol. 9, N 3. – P. 161–175.
 24. Каганович Б.М., Кейко А.В., Шаманский В.А., Зароднюк М.С. О создании единой термодинамической теории состояний и траекторий. – Иркутск: ИСЭМ СО РАН, 2012. – 70 с.
 25. Каганович Б.М., Зароднюк М.С. Использование механических принципов равновесия и экстремальности в анализе термодинамических систем // Материалы XVIII международной конференции по вычислительной механике и современным прикладным программным системам (ВМСППС'2013). – М.: Изд-во МАИ-ПРИНТ, 2013. – С. 90–92.