

Метод и алгоритм определения
параметров равновесного состояния
многокомпонентных гетерогенных систем
на основе принципа максимума энтропии

Принцип максимума энтропии

Установление фазового и химического равновесия в изолированной системе – реальный, необратимый процесс, для которого характерно возрастание энтропии в соответствии со вторым началом термодинамики:

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

После достижения равновесия данное неравенство превращается в уравнение $dS = 0$. Таким образом, расчёт равновесия изолированных термодинамических систем может быть сведён к задаче определения состояния, характеризуемого максимумом энтропии.

Связь между величиной энтропии системы и определяющими термодинамическими параметрами

Энтропия термодинамической системы, состоящей из k компонентов газовой фазы и L конденсированных фаз:

$$S = \sum_{i=1}^k S_i^{(p_i)} \cdot n_i + \sum_{l=1}^L S_l \cdot n_l = \sum_{i=1}^k \left(S_i^0 - R_0 \ln \frac{R_0 T n_i}{V} \right) \cdot n_i + \sum_{l=1}^L S_l^0 \cdot n_l$$

где

n_i, n_l — концентрации компонентов газовой фазы и конденсированных фаз (моль/кг), $i = 1, 2, \dots, k$; $l = 1, 2, \dots, L$;

$S_i^0 = S_i^0(T)$ — стандартная энтропия i -го компонента газовой фазы при температуре T и давлении 1 физ. атм.;

$S_l^0 = S_l^0(T)$ — энтропия конденсированной фазы l , зависящая только от температуры.

Дополнительные связи, налагаемые на величины термодинамических параметров

1. *Условие материальной изолированности системы (уравнения баланса массы химических элементов, входящих в систему):*

$$\sum_{i=1}^{k+L} a_{ji} \cdot n_i = b_j, \quad j = 1, 2, \dots, m$$

где

b_j — число молей j -го химического элемента в единице массы;

a_{ji} — количество атомов j -го химического элемента в i -м веществе, т. е. стехиометрические коэффициенты.

Дополнительные связи, налагаемые на величины термодинамических параметров

Пример:

Система: $\text{H}_2 + \text{N}_2 + \text{O}_2$, соотношение 1 к 34.5 ($\alpha = 1$).
 Рассматриваемые компоненты: O, O₂, H, H₂, OH, H₂O, N₂, NO.

$$\begin{array}{cccccccc}
 \text{O} & \text{O}_2 & \text{H} & \text{H}_2 & \text{OH} & \text{H}_2\text{O} & \text{N}_2 & \text{NO} \\
 a = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 1 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 1 \end{bmatrix} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \\ \text{N} \end{array} & b = \begin{bmatrix} 14.258 \\ 27.948 \\ 53.097 \end{bmatrix} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \\ \text{N} \end{array} \text{ моль/кг.}
 \end{array}$$

Дополнительные связи, налагаемые на величины термодинамических параметров

2. *Условие энергетической изолированности системы* (величина полной внутренней энергии должна оставаться неизменной):

$$\sum_{i=1}^{k+L} U_i \cdot n_i = U \quad \text{ИЛИ} \quad \sum_{i=1}^{k+L} U_i \cdot n_i - U = 0$$

где

$$U_i = \int_{298.15}^T C_{vi}(T) dT + \Delta_f H_i^0(298.15)$$

Дополнительные связи, налагаемые на величины термодинамических параметров

3. *Условие электронейтральности системы (при наличии заряженных частиц среди рассматриваемых компонентов):*

$$\sum_{i=1}^{k+L} a_{ei} \cdot n_i = 0$$

4. *Уравнение состояния идеального газа:*

$$pV = R_0 T \sum_{i=1}^k n_i$$

Функция Лагранжа

Отыскание максимума величины энтропии системы S сводится к решению задачи на условный экстремум. С этой целью составляется функция Лагранжа, имеющая следующий вид:

$$\begin{aligned} \Delta(p, T, n_i, n_l, \lambda_u, \lambda_j, \lambda_e, \lambda_p) = & \sum_{i=1}^k \left(S_i^0 - R_0 \ln \frac{R_0 T n_i}{V} \right) \cdot n_i + \sum_{l=1}^L S_l^0 \cdot n_l + \\ & + \sum_{j=1}^m \left(\sum_{i=1}^{k+L} a_{ji} \cdot n_i - b_j \right) \cdot \lambda_j + \left(\sum_{i=1}^{k+L} a_{ei} \cdot n_i \right) \cdot \lambda_e + \left(\sum_{i=1}^{k+L} U_i \cdot n_i - U \right) \cdot \lambda_u + \\ & + \left(pV - R_0 T \sum_{i=1}^k n_i \right) \cdot \lambda_p \end{aligned}$$

Дифференцирование функции Лагранжа по независимым переменным

Для формирования системы уравнений, описывающей связи между параметрами состояния и составом системы, приравниваются нулю частные производные функции Λ по всем независимым переменным:

$$\begin{array}{cccc}\frac{\partial \Lambda}{\partial p} = 0; & \frac{\partial \Lambda}{\partial n_i} = 0; & \frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda_j} = 0; & \frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda_u} = 0; \\ \frac{\partial \Lambda}{\partial T} = 0; & \frac{\partial \Lambda}{\partial n_l} = 0; & \frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda_e} = 0; & \frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda_p} = 0.\end{array}$$

Параметры состояния U и V считаются зависимыми, т. к. их постоянство предопределено условиями равновесия системы (отсутствие обмена теплом и работой с окр. средой), дифференцирование по этим параметрам не проводится.

Дифференцирование функции Лагранжа по независимым переменным

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial p} = V \lambda_p = 0, \text{ откуда } \lambda_p = 0$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Lambda}{\partial T} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_{i=1}^k \left(S_i^0 - R_0 \ln(T) \right) \cdot n_i + \sum_{l=1}^L S_l^0 \cdot n_l + \left(\sum_{i=1}^{k+L} U_i \cdot n_i \right) \cdot \lambda_u \right) = \\ &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\sum_{i=1}^k \left(S_i^0 - R_0 \ln(T) + U_i \lambda_u \right) \cdot n_i + \sum_{l=1}^L \left(S_l^0 + U_l \lambda_u \right) \cdot n_l \right) = 0 \end{aligned}$$

$$\text{С учётом того, что} \quad \frac{\partial S_i^0}{\partial T} - \frac{R_0}{T} = \frac{C_{vi}}{T}; \quad \frac{\partial S_l^0}{\partial T} = \frac{C_{vl}}{T}; \quad \frac{\partial U_i}{\partial T} = C_{vi};$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial T} = \sum_{i=1}^{k+L} \left(\frac{C_{vi}}{T} + C_{vi} \lambda_u \right) \cdot n_i = 0, \text{ откуда } \lambda_u = -\frac{1}{T}$$

Дифференцирование функции Лагранжа по независимым переменным

Для автоматического обеспечения неотрицательности концентраций компонентов выполняется замена переменных:

$$n_i = e^{x_i}, \quad n_l = e^{x_l}$$

С учётом этого, а также $\lambda_p = 0$, $\lambda_u = -\frac{1}{T}$:

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial x_i} = \left(s_i^0 - \frac{U_i}{T} - R_0 \right) - R_0 x_i - R_0 \ln \frac{R_0 T}{V} + \sum_{j=1}^m a_{ji} \lambda_j + a_{ei} \lambda_e = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial x_l} = \left(s_l^0 - \frac{U_l}{T} + \sum_{j=1}^m a_{jl} \lambda_j \right) e^{x_l} = 0 \quad (2)$$

Дифференцирование функции Лагранжа по независимым переменным

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda_j} = \sum_{i=1}^{k+L} a_{ji} \cdot e^{x_i} - b_j = 0; \quad (3)$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda_e} = \sum_{i=1}^k a_{ei} \cdot e^{x_i} = 0; \quad (4)$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda_p} = pV - R_0 T \sum_{i=1}^k e^{x_i} = 0; \quad (5)$$

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda_u} = \sum_{i=1}^{k+L} U_i \cdot n_i - U = 0; \quad (6)$$

Замыкание системы уравнений (1)-(6)

Количество уравнений в системе (1)-(6): $k + L + m + 3$

Количество неизвестных ($x_i, x_l, \lambda_j, p, T, V, U, \lambda_e$): $k + L + m + 5$

Т. е. для определения равновесного состояния должны быть заданы два любых параметра состояния (p, T, V, U, I, S).

Параметры системы, принимаемые неизменными	Моделируемые состояния/процессы
p, T	состав рабочего тела при заданных p, T
V, T	состав рабочего тела при заданных V, T
p, S	изоэнтропическое равновесное расширение до заданного давления
V, S	изоэнтропическое равновесное расширение до заданного объёма
p, I	нагрев рабочего тела (горение топлива) при заданном давлении
V, U	нагрев рабочего тела (горение топлива) при заданном объёме

Линеаризация системы уравнений (1)-(6)

Система уравнений (1)-(6) – нелинейная, поэтому для определения искомых неизвестных целесообразно применять какой-либо приближенный метод вычислений. Предлагается использовать метод Ньютона, предполагающий линеаризацию исходных уравнений относительно выбранного начального приближения.

Для этого выполняется разложение в ряд Тейлора без учёта членов второго порядка и выше:

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = f(x_1^0, x_2^0, \dots, x_n^0) + \sum_{i=1}^n (\mathbf{x}_i - x_i^0) \frac{\partial f}{\partial x_i} \Big|_0$$

где x_i^0 – начальное приближения неизвестных.

Линеаризация уравнений (1) для газообразных индивидуальных веществ

Исходное уравнение:

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial x_i} = \left(S_i^0 - \frac{U_i}{T} - R_0 \right) - R_0 x_i - R_0 \ln \frac{R_0 T}{V} + \sum_{j=1}^m a_{ji} \lambda_j + a_{ei} \lambda_e = 0$$

Замена переменной: $y = \ln \frac{R_0 T}{V}$

Преобразованное уравнение:

$$x_i = \frac{1}{R_0} \left(S_i^0(T) - \frac{I_i(T)}{T} \right) - y + \frac{1}{R_0} \sum_{j=1}^m a_{ji} \lambda_j + \frac{1}{R_0} a_{ei} \lambda_e$$

Нелинейный член: $S_i^0(T) - \frac{I_i(T)}{T}$

Линеаризация уравнений (1)) для газообразных индивидуальных веществ

Линеаризация:

$$S_i^0(T) - \frac{I_i(T)}{T} \approx \left[S_i^0(T^0) - \frac{I_i(T^0)}{T^0} \right] + (\mathbf{T} - T^0) \frac{I_i(T^0)}{(T^0)^2} =$$

$$= \left[S_i^0(T^0) - \frac{2I_i(T^0)}{T^0} \right] + \frac{I_i(T^0)}{(T^0)^2} \mathbf{T}$$

Линеаризованное уравнение:

$$\mathbf{x}_i = \frac{I_i(T^0)}{R_0(T^0)^2} \mathbf{T} - \mathbf{y} + \frac{1}{R_0} \sum_{j=1}^m a_{ji} \lambda_j + \frac{1}{R_0} a_{ei} \lambda_e + \left[S_i^0(T^0) - \frac{2I_i(T^0)}{T^0} \right]$$

Линеаризация уравнений (1)) для газообразных индивидуальных веществ

Кроме того, для последующих подстановок используется:

$$e^{x_i} \approx e^{x_i^0} + (x_i - x_i^0)e^{x_i^0}$$

$$e^{x_i} \approx \frac{I_i(T^0)}{R_0(T^0)^2} e^{x_i^0} T - e^{x_i^0} y + \frac{e^{x_i^0}}{R_0} \sum_{j=1}^m a_{ji} \lambda_j + \frac{e^{x_i^0}}{R_0} a_{ei} \lambda_e +$$

$$+ \left[1 + S_i^0(T^0) - \frac{2I_i(T^0)}{T^0} - x_i^0 \right] e^{x_i^0}$$

Линеаризация уравнений (2) для конденсированных фаз

Исходное уравнение:

$$\left(s_l^0 - \frac{U_l}{T} + \sum_{j=1}^m a_{jl} \lambda_j \right) e^{x_l} = 0$$

Уравнение (2) распадается на два решения:

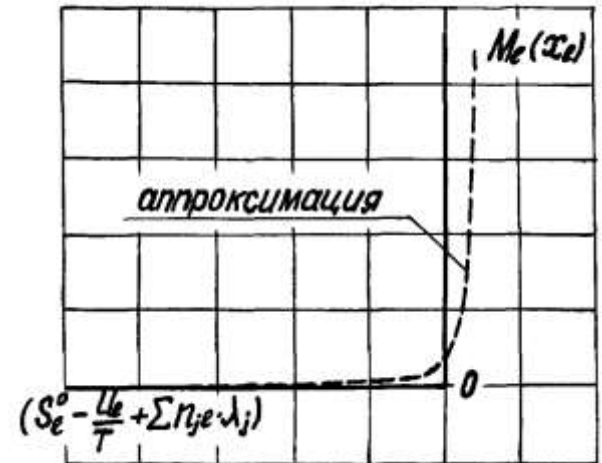
$$s_l^0 - \frac{U_l}{T} + \sum_{j=1}^m a_{jl} \lambda_j = 0 \text{ — соответствует наличию конденс. фазы}$$

$$e^{x_l} = 0 \text{ — соответствует отсутствию конденс. фазы}$$

Линеаризация уравнений (2) для конденсированных фаз

Аппроксимирующая зависимость:

$$e^{x_l} - e^{\left[A \left(s_l^0 - \frac{U_l}{T} + \sum_{j=1}^m a_{jl} \lambda_j \right) \right]} = 0, \text{ где } A \approx 10^3$$



Линеаризованное уравнение:

$$x_l = A \frac{U_l(T^0)}{(T^0)^2} T + A \sum_{j=1}^m a_{jl} \lambda_j + A \left[s_l^0(T^0) - \frac{2U_l(T^0)}{T^0} \right]$$

Линеаризация уравнений баланса массы элементов (3)

Исходное уравнение:

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda_j} = \sum_{i=1}^{k+L} a_{ji} \cdot e^{x_i} - b_j = 0$$

Линеаризованное уравнение:

$$\sum_{i=1}^{k+L} a_{ji} \cdot e^{x_i} = \sum_{i=1}^k a_{ji} \cdot e^{x_i} + \sum_{l=1}^L a_{jl} \cdot e^{x_l}$$

$$e^{x_l} \approx e^{x_l^0} + (x_l - x_l^0) e^{x_l^0}$$

$$\sum_{i=1}^k a_{ji} \cdot e^{x_i} + \sum_{l=1}^L a_{jl} e^{x_l^0} \cdot x_l = b_j + \sum_{l=1}^L a_{jl} e^{x_l^0} (x_l^0 - 1)$$

Линеаризация уравнения электронейтральности (4)

Исходное уравнение:

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda_e} = \sum_{i=1}^k a_{ei} \cdot e^{x_i} = 0$$

Линеаризованное уравнение:

$$\begin{aligned} & \frac{I_i(T^0)}{(T^0)^2} \sum_{i=1}^k \frac{a_{ei}}{R_0} e^{x_i^0} \cdot \mathbf{T} - \sum_{i=1}^k a_{ei} e^{x_i^0} \cdot \mathbf{y} + \sum_{i=1}^k \left(\frac{a_{ei}}{R_0} e^{x_i^0} \sum_{j=1}^m a_{ji} \cdot \lambda_j \right) + \\ & + \sum_{i=1}^k \frac{a_{ei}^2}{R_0} e^{x_i^0} \cdot \lambda_e = - \sum_{i=1}^k \left(a_{ei} e^{x_i^0} \left[1 + S_i^0(T^0) - \frac{2I_i(T^0)}{T^0} - x_i^0 \right] \right) \end{aligned}$$

Линеаризация уравнения состояния (5)

Исходное уравнение:

$$\frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda_p} = pV - R_0 T \sum_{i=1}^k e^{x_i} = 0; \quad \text{или} \quad \frac{\partial \Lambda}{\partial \lambda_p} = p \cdot e^{-y} - \sum_{i=1}^k e^{x_i} = 0;$$

Линеаризованное уравнение:

$$-e^{-y^0} \cdot \mathbf{p} + p^0 e^{-y^0} \cdot \mathbf{y} + \sum_{i=1}^k e^{x_i} = p^0 y^0 e^{-y^0}$$

Для обеспечения лучшей сходимости может использоваться следующее уравнение:

$$-e^{-y^0} \cdot \mathbf{p} + 2 \cdot \sum_{i=1}^k e^{x_i^0} \cdot \mathbf{y} + \sum_{i=1}^k e^{x_i} = 2y^0 \cdot \sum_{i=1}^k e^{x_i^0}$$

Линеаризация условий равновесия (давление, температура, удельный объём)

Условия равновесия, используемые для замыкания системы уравнений:

$$p = p^*;$$

$$T = T^*;$$

$$V = V^* \quad \text{или} \quad y = \ln \left(\frac{R_0 T}{V^*} \right)$$

Линеаризация:

$$y = \ln \left(\frac{R_0 T^0}{V^*} \right) + (T - T^0) \frac{1}{T^0}$$

Линеаризованное уравнение:

$$-\frac{1}{T^0} \cdot T + y = \ln \left(\frac{R_0 T^0}{V^*} \right) - 1$$

Линеаризация условий равновесия (внутренняя энергия, энтальпия)

Условие равновесия (энтальпия):

$$\sum_{i=1}^k (U_i + R_0 T) e^{x_i} + \sum_{l=1}^L U_l e^{x_l} = I^*;$$

Линеаризованное уравнение:

$$\begin{aligned} & \left[\sum_{i=1}^{k+L} C_{pi}(T^0) e^{x_i^0} \right] \cdot \mathbf{T} + \sum_{i=1}^k I_i(T^0) \cdot \mathbf{e}^{x_i} + \left[\sum_{l=1}^L I_l(T^0) e^{x_l^0} \right] \cdot \mathbf{x}_l = \\ & = I^* + \left[\sum_{i=1}^{k+L} C_{pi}(T^0) T^0 e^{x_i^0} \right] + \left[\sum_{l=1}^L I_l(T^0) (x_l^0 - 1) e^{x_l^0} \right] \end{aligned}$$

Линеаризация условий равновесия (внутренняя энергия, энтальпия)

Условие равновесия (внутренняя энергия):

$$\sum_{i=1}^{k+L} U_i e^{x_i} = U^*;$$

Линеаризованное уравнение:

$$\begin{aligned} & \left[\sum_{i=1}^{k+L} C_{pi}(T^0) e^{x_i^0} \right] \cdot \mathbf{T} + \sum_{i=1}^k U_i(T^0) \cdot \mathbf{e}^{x_i} + \left[\sum_{l=1}^L U_l(T^0) e^{x_l^0} \right] \cdot \mathbf{x}_l = \\ & = U^* + \left[\sum_{i=1}^{k+L} C_{pi}(T^0) T^0 e^{x_i^0} \right] + \left[\sum_{l=1}^L U_l(T^0) (x_l^0 - 1) e^{x_l^0} \right] \end{aligned}$$

Линеаризация условий равновесия (энтропия)

Условие равновесия (энтропия):

$$\sum_{i=1}^k \left(S_i^0 - R_0 \ln \left(\frac{R_0 T n_i}{V} \right) \right) e^{x_i} + \sum_{l=1}^L S_l^0 e^{x_l} = S^*;$$

Линеаризованное уравнение:

$$\begin{aligned} & \left[\sum_{i=1}^{k+L} \frac{C_{pi}(T^0)}{T^0} e^{x_i^0} \right] \cdot \mathbf{T} + \sum_{i=1}^k \left[S_i^0 - R_0 (1 + x_i^0 + y^0) \right] \cdot \mathbf{e}^{x_i} - \left[\sum_{i=1}^k R_0 e^{x_i^0} \right] \cdot \mathbf{y} + \\ & + \left[\sum_{l=1}^L S_l^0 e^{x_l^0} \right] \cdot \mathbf{x}_l = S^* + \sum_{i=1}^k \left[C_{pi}(T^0) - R_0 (1 + y^0) \right] e^{x_i^0} + \\ & + \sum_{l=1}^L \left[C_{pl}(T^0) + S_l^0 (x_l^0 - 1) \right] e^{x_l^0} \end{aligned}$$

Система уравнений для расчёта равновесного состава (окончательный вид)

Порядок системы: $(m + L + 4)$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{x}_l = A \frac{U_l(T^0)}{(T^0)^2} \mathbf{T} + A \sum_{j=1}^m a_{jl} \lambda_j + A \left[S_l^0(T^0) - \frac{2U_l(T^0)}{T^0} \right]; \quad (L \text{ уравнений}) \\ \sum_{i=1}^k a_{ji} \cdot e^{\mathbf{x}_i} + \sum_{l=1}^L a_{jl} e^{x_l^0} \cdot \mathbf{x}_l = b_j + \sum_{l=1}^L a_{jl} e^{x_l^0} (x_l^0 - 1); \quad (m \text{ уравнений}) \\ \sum_{i=1}^k a_{ei} \cdot e^{\mathbf{x}_i} = 0; \\ -e^{-y^0} \cdot \mathbf{p} + 2 \cdot \sum_{i=1}^k e^{x_i^0} \cdot \mathbf{y} + \sum_{i=1}^k e^{\mathbf{x}_i} = 2y^0 \cdot \sum_{i=1}^k e^{x_i^0}; \\ + 2 \text{ условия равновесия} \end{array} \right.$$

Система уравнений для расчёта равновесного состава (окончательный вид)

После подстановки

$$e^{x_i} \approx \frac{I_i(T^0)}{R_0(T^0)^2} e^{x_i^0} T - e^{x_i^0} y + \frac{e^{x_i^0}}{R_0} \sum_{j=1}^m a_{ji} \lambda_j + \frac{e^{x_i^0}}{R_0} a_{ei} \lambda_e +$$

$$+ \left[1 + S_i^0(T^0) - \frac{2I_i(T^0)}{T^0} - x_i^0 \right] e^{x_i^0}$$

система уравнений становится линейной относительно

$$\lambda_j, x_l, \lambda_e, p, T, y$$

Алгоритм определения равновесного состава

- 1) формирование начальных приближений

$$\mathbf{x}_i^0, \mathbf{x}_l^0, \mathbf{p}^0, \mathbf{T}^0, \mathbf{y}^0$$

- 2) решение системы линейных уравнений (сл. 27) каким-либо из методов линейной алгебры;
- 3) определение значений \mathbf{x}_i из явных выражений

$$\mathbf{x}_i = \frac{I_i(T^0)}{R_0(T^0)^2} \mathbf{T} - \mathbf{y} + \frac{1}{R_0} \sum_{j=1}^m a_{ji} \lambda_j + \frac{1}{R_0} a_{ei} \lambda_e + \left[S_i^0(T^0) - \frac{2I_i(T^0)}{T^0} \right]$$

- 4) задание \mathbf{x}_i и найденных значений $\mathbf{x}_l, \mathbf{p}, \mathbf{T}, \mathbf{y}$ в качестве начальных приближений на следующем шаге вычислений (после корректировки во избежание возможных выбросов за допустимые пределы);

Алгоритм определения равновесного состава

- 5) вычисления по пунктам 2)–4) повторяются до тех пор, пока значения x_i , x_l , p , T , y , вычисленные на предыдущем и текущем шагах, не станут отличаться на заданную малую величину;
- 6) определяются искомые концентрации компонентов газовой фазы и конденсированных фаз из соотношений

$$n_i = e^{x_i}, \quad n_l = e^{x_l}$$

Располагая данными о равновесном составе системы, можно определить любые термодинамические параметры системы (внутренняя энергия, энтальпия, энтропия, газовая постоянная, удельная теплоёмкость, показатель адиабаты и т. д.)

Выбор начальных приближений

Перед началом итерационного процесса всем переменным присваивается один и тот же набор значений вне зависимости от состава рабочего тела и задаваемых термодинамических параметров:

$$x_i = \ln(n_i) = 1.5;$$

$$x_l = \ln(n_l) = -15.0;$$

$$p = 1 \text{ МПа};$$

$$T = 1000 \text{ К};$$

$$y = \ln(p).$$

Примечание. Давление при расчётах вводится в физических атмосферах (101325 Па).

Корректировка начальных приближений на промежуточных итерациях

При отработке алгоритма было установлено следующее максимальное изменение переменных за один шаг:

$$(\Delta p)_{\max} = 0.2 p_{n-1};$$

$$(\Delta T)_{\max} = 200 \text{ К};$$

$$(\Delta y)_{\max} = \begin{cases} 0.5 & \text{при } |y_{n-1}| \leq 1.0 \\ 0.5 \cdot |y_{n-1}| & \text{при } |y_{n-1}| > 1.0 \end{cases}$$

$$(\Delta x)_{\max} = \begin{cases} 1 & \text{при } (x_i)_n \geq (x_i)_{n-1} \text{ и } (x_i)_{n-1} \geq -7 \\ 5 & \text{при } (x_i)_n \geq (x_i)_{n-1} \text{ и } (x_i)_{n-1} < -7 \\ 3 & \text{при } (x_i)_n < (x_i)_{n-1} \end{cases}$$

Пример расчёта: исходные данные

Система: $\text{H}_2 + \text{N}_{54.63}\text{O}_{14.67}$, соотношение 1 к 34.5 ($\alpha = 1$).

Рассматриваемые компоненты: O, O₂, H, H₂, OH, H₂O, N₂, NO.

O O₂ H H₂ OH H₂O N₂ NO

$$a = \begin{bmatrix} 1 & 2 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 1 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 1 \end{bmatrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{H} \\ \text{N} \end{matrix} \quad b = \begin{bmatrix} 14.258 \\ 27.948 \\ 53.097 \end{bmatrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{H} \\ \text{N} \end{matrix} \text{ моль/кг.}$$

Условия равновесия:

$$p = 0.1 \text{ МПа} \approx 0.9869 \text{ физ. атм.};$$

$$T = 2500 \text{ К.}$$

Пример расчёта: система уравнений

Система уравнений: уравнения баланса массы для О, Н, N + уравнение состояния (всего 4 уравнения).

$$\begin{aligned}
 & \sum_{i=1}^k \frac{a_{ji}a_{1i}}{R_0} \exp x_i^0 \lambda_1 + \sum_{i=1}^k \frac{a_{ji}a_{2i}}{R_0} \exp x_i^0 \lambda_2 + \sum_{i=1}^k \frac{a_{ji}a_{3i}}{R_0} \exp x_i^0 \lambda_3 - \sum_{i=1}^k a_{ji} \exp x_i^0 y = \\
 & \quad = b_j - \sum_{i=1}^k a_{ji} \left[1 + \frac{S_i^0}{R_0} - \frac{2I_i}{R_0 T_0} - x_i^0 \right] \exp x_i^0 - \sum_{i=1}^k a_{ji} \frac{I_i}{R_0 T_0^2} \exp x_i^0 T = \\
 & \sum_{i=1}^k \left[\frac{a_{1i}}{R_0} \exp x_i^0 \right] \cdot \lambda_1 + \sum_{i=1}^k \left[\frac{a_{2i}}{R_0} \exp x_i^0 \right] \cdot \lambda_2 + \sum_{i=1}^k \left[\frac{a_{3i}}{R_0} \exp x_i^0 \right] \cdot \lambda_3 + \sum_{i=1}^k \exp x_i^0 \cdot y = \\
 & \quad = 2y^0 \cdot \sum_{i=1}^k \exp x_i^0 - \sum_{i=1}^k \left[1 + \frac{S_i^0}{R_0} - \frac{2I_i}{R_0 T_0} - x_i^0 \right] \exp x_i^0 - \sum_{i=1}^k \left[\frac{I_i}{R_0 T_0^2} \exp x_i^0 \right] \cdot T + \exp(-y^0) \cdot p
 \end{aligned}$$

Пример расчёта: матрица коэффициентов

$$A = \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^k \frac{a_{1i}a_{1i}}{R_0} e^{x_i^0} & \sum_{i=1}^k \frac{a_{1i}a_{2i}}{R_0} e^{x_i^0} & \sum_{i=1}^k \frac{a_{1i}a_{3i}}{R_0} e^{x_i^0} & -\sum_{i=1}^k a_{1i} e^{x_i^0} \\ \sum_{i=1}^k \frac{a_{2i}a_{1i}}{R_0} e^{x_i^0} & \sum_{i=1}^k \frac{a_{2i}a_{2i}}{R_0} e^{x_i^0} & \sum_{i=1}^k \frac{a_{2i}a_{3i}}{R_0} e^{x_i^0} & -\sum_{i=1}^k a_{2i} e^{x_i^0} \\ \sum_{i=1}^k \frac{a_{3i}a_{1i}}{R_0} e^{x_i^0} & \sum_{i=1}^k \frac{a_{3i}a_{2i}}{R_0} e^{x_i^0} & \sum_{i=1}^k \frac{a_{3i}a_{3i}}{R_0} e^{x_i^0} & -\sum_{i=1}^k a_{3i} e^{x_i^0} \\ \sum_{i=1}^k \frac{a_{1i}}{R_0} e^{x_i^0} & \sum_{i=1}^k \frac{a_{2i}}{R_0} e^{x_i^0} & \sum_{i=1}^k \frac{a_{3i}}{R_0} e^{x_i^0} & \sum_{i=1}^k e^{x_i^0} \end{bmatrix}$$

Пример расчёта: промежуточные итерации

Итерация	x1 (O)	x2 (O2)	x3 (H)	x4 (H2)	x5 (OH)	x6 (H2O)	x7 (N2)	x8 (NO)	$y=\ln(R_o T/V)$	S, кДж/кг·К
0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-0.0132	8.0997
1	-1.5	1.2104	-1.5	0.2176	0.5813	2.5	2.5	0.8545	-0.2479	8.4107
2	-3.6653	0.3405	-4.3152	-2.0658	-0.9954	2.8370	3.5	-0.8310	-0.8129	12.9670
3	-3.9489	-0.5941	-3.9063	-1.6154	-1.2374	2.6364	3.2997	-1.5212	-1.1804	10.6252
4	-4.0821	-1.3056	-3.4106	-1.0690	-1.3200	2.6046	3.2766	-1.8884	-1.6254	10.4463
5	-3.9475	-1.4742	-3.0459	-0.7775	-1.2585	2.5928	3.2764	-1.9729	-2.0632	10.5688
6	-3.6901	-1.3652	-2.7728	-0.6371	-1.1339	2.5848	3.2762	-1.9185	-2.4690	10.7174
7	-3.4658	-1.2753	-2.5300	-0.5102	-1.0255	2.5773	3.2761	-1.8736	-2.8277	10.8522
8	-3.2782	-1.1978	-2.3296	-0.4072	-0.9351	2.5702	3.2760	-1.8348	-3.1255	10.9654
9	-3.1342	-1.1375	-2.1769	-0.3294	-0.8661	2.5643	3.2759	-1.8048	-3.3532	11.0529
10	-3.0339	-1.0952	-2.0710	-0.2759	-0.8182	2.5598	3.2758	-1.7836	-3.5115	11.1142
11	-2.9706	-1.0683	-2.0044	-0.2424	-0.7880	2.5569	3.2758	-1.7702	-3.6112	11.1531
12	-2.9338	-1.0527	-1.9657	-0.2230	-0.7705	2.5551	3.2757	-1.7624	-3.6692	11.1758
13	-2.9137	-1.0441	-1.9446	-0.2124	-0.7610	2.5542	3.2757	-1.7581	-3.7008	11.1882
14	-2.9031	-1.0396	-1.9335	-0.2069	-0.7559	2.5536	3.2757	-1.7559	-3.7174	11.1948
15	-2.8977	-1.0373	-1.9278	-0.2040	-0.7533	2.5534	3.2757	-1.7547	-3.7260	11.1982
16	-2.8949	-1.0361	-1.9249	-0.2025	-0.7520	2.5533	3.2757	-1.7542	-3.7303	11.1999
17	-2.8935	-1.0355	-1.9235	-0.2018	-0.7514	2.5532	3.2757	-1.7539	-3.7325	11.2008
18	-2.8928	-1.0352	-1.9227	-0.2014	-0.7510	2.5532	3.2757	-1.7537	-3.7336	11.2012
19	-2.8925	-1.0351	-1.9224	-0.2013	-0.7509	2.5531	3.2757	-1.7536	-3.7342	11.2014
20	-2.8923	-1.0350	-1.9222	-0.2012	-0.7508	2.5531	3.2757	-1.7536	-3.7344	11.2015
...
37	-2.8921	-1.0349	-1.9220	-0.2011	-0.7507	2.5531	3.2757	-1.7536	-3.7347	11.2017

Пример расчёта: результаты (концентрации компонентов)

Компонент	Вычисленные концентрации (мольные доли)	Расчёт в программе FORPT
O	0.0012079	0.0012086
O2	0.0069651	0.0069597
H	0.0037482	0.0037505
H2	0.0221819	0.0221822
OH	0.0108852	0.0108970
H2O	0.3136545	0.3136455
N2	0.6375936	0.6375881
NO	0.0037636	0.0037676
NH3	-	0.0
NO2	-	0.0000006
N	-	0.0000002