

ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО КОСМИЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ
«РОСКОСМОС»

Государственный научный центр Российской Федерации -
Федеральное государственное унитарное предприятие
“Исследовательский центр им. М.В.Келдыша”
(ГНЦ ФГУП “Центр Келдыша”)

На правах рукописи

Назырова Рузалия Равильевна

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ ПРОДУКТОВ
СГОРАНИЯ В КАМЕРЕ ЖИДКОСТНОГО РАКЕТНОГО ДВИГАТЕЛЯ
НА ОСНОВЕ ВАРИАЦИОННЫХ ПРИНЦИПОВ МЕХАНИКИ

01.02.05 - Механика жидкости, газа и плазмы

Диссертация на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Москва - 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
1. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ В СОПЛЕ КАМЕРЫ ЖИДКОСТНОГО РАКЕТНОГО ДВИГАТЕЛЯ	35
1.1. Физико-химические основы конструирования и структуры математических моделей	35
1.2. Математические свойства множеств, функций и задач математических моделей	64
1.3. Таблицы конечных разностей как структуры описания приращений термодинамических параметров	92
1.4. Термодинамические свойства систем при учете уравнения состояния реального газа	113
1.5. Производные газодинамических функций при учете таблицы конечных разностей	121
2. ВАРИАЦИОННЫЕ ПРИНЦИПЫ МЕХАНИКИ КАК ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ ОСНОВА РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССОВ	124
2.1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ .	124
2.2. Процесс нагрева до заданных p_0, T_0	133
2.3. Процесс горения при заданных p_0, H_0	192
2.4. Процесс течения до заданного p_a при $S_0 = const$	212
2.5. Процесс течения до заданного T_a при $S_0 = const$	236
2.6. Процессы течения до заданных M_a, \bar{F}_a при $S_0 = const$..	240

3.	РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ СОПЛА КАМЕРЫ ЖИДКОСТНОГО РАКЕТНОГО ДВИГАТЕЛЯ	246
3.1.	При учете уравнения состояния идеального газа	246
3.2.	При учете уравнения состояния реального газа	256
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	264
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	266

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Расширение сферы космических интересов общества в использовании возможностей объектов космоса от планет (Земля, Луна, Марс) и звезд ближнего космоса до планет, звезд и галактик дальнего космоса обуславливает необходимость в существенном увеличении количества запусков космических аппаратов, характеризующихся, с одной стороны, увеличением массы полезного груза, а, с другой стороны, повышением стоимости доставки грузов на заданную траекторию [74]. Высокая надежность и низкая стоимость средств доставки, например разгонных блоков и межорбитальных буксиров, малые сроки создания ракет-носителей, приемлемый уровень экологической опасности полетов представляются наиболее важными условиями конкурентоспособности государства на рынке космических услуг, то есть одна из важнейших задач - это повышение конкурентоспособности ракет-носителей [74].

Фундаментально наиболее значимым компонентом ракеты-носителя, как известно, является ракетный двигатель (РД) [3, 36, 156]. Следовательно, решение задачи повышения конкурентоспособности ракетного двигателя - это основа обеспечения конкурентоспособности государства на мировом рынке космических услуг [24, 129]. В качестве наиболее освоенных и широко применяемых РД в ракетно-космических комплексах выступают жидкостные ракетные двигатели, жидкое топливо которых в большинстве случаев есть смесь окислителя и горючего [3, 36, 54, 118]. Во множестве конструктивных элементов ЖРД наибольшую значимость представляет камера двигателя, то есть конкурентоспособность ЖРД в немалой степени определяется конкурентоспособностью камеры двигателя [129].

Конкурентоспособность камеры жидкостного ракетного двигателя во многом обусловлена эффективностью выбора топлива и рациональностью

организации процессов горения топлива в камере сгорания и течения продуктов сгорания топлива (рабочее тело или многокомпонентная смесь веществ) в сопле камеры ЖРД, обеспечивающих [3, 36, 74, 129] как минимум необходимые значения энергетических параметров и как максимум допустимые значения экономической и экологической стоимости.

Обычно принимается, что процесс горения топлива и процесс течения продуктов сгорания в камере ЖРД организованы максимально эффективно, если все возможные потери практически равны нулю, что, очевидно, есть идеальность, приближение к которой есть актуальная проблема двигателестроения [129]. Чем более максимально эффективно организованы процессы горения и течения в камере ЖРД, тем более высокий уровень конкурентоспособности характеризует камеру жидкостного ракетного двигателя, и наоборот.

В качестве важнейшей характеристики камеры ЖРД, определяющей ее конкурентоспособность, выступает удельный импульс $I_y, \frac{M}{c}$ [3, 36, 74]. Поиск технологий и ресурсов обеспечения конкурентоспособности камеры ЖРД или поиск технологий и ресурсов эффективной организации процессов горения и течения в сопле камеры ЖРД в конечном счете основывается на решении чрезвычайно сложной экстремальной задачи: $\max I_y$. Однако за счет введения ряда ограничений эту задачу удастся существенно упростить [3, 36].

Это, во-первых, определение не менее, чем макроскопического уровня исследований или игнорирование чрезвычайно малых форм и масс и чрезвычайно малых действий и воздействий. Во-вторых, это - постулирование

- стационарности, безотрывности и одномерности течения продуктов сгорания в сопле,
- отсутствия или чрезвычайной малости воздействий
 - полей: гравитационного, электростатического, магнитного,
 - эффектов: поверхностного натяжения, броуновского движения, флуктуаций частиц,

определяющих, в частности, отсутствие трения и других диссипативных воздействий и, как следствие, ограничение множества геометрических характеристик описания любой многокомпонентной смеси веществ параметром - объем V , (м^3) [3, 36].

В-третьих, это - введение возможности исследования процессов в камере ЖРД в терминологии понятий, аксиом и утверждений термодинамики многокомпонентных смесей веществ, то есть определение справедливости представлений

- состояние многокомпонентной смеси веществ в любой момент времени в любом сечении сопла является равновесным и устойчивым,
- взаимодействия многокомпонентной смеси веществ на внешнем (то есть с окружающей средой) и внутреннем уровнях проявляются не более, чем в механической, тепловой и химической формах и не менее, чем на атомном уровне,
- любые процессы, сопровождающие многокомпонентную смесь веществ при течении в сопле камеры ЖРД, являются равновесными и адиабатными,
- вещества в конденсированном состоянии не образуют с веществами в газообразном состоянии растворов,
- вещества в конденсированном состоянии не образуют между собой растворов.

Очевидно, что перечисленные ограничения существенно идеализируют процессы, протекающие в камере ЖРД. Однако, с одной стороны, анализ истории разработки двигателей с середины прошлого века и по настоящее время [3, 36] позволяет постулировать: решение анализируемой экстремальной задачи при учете сформулированных ограничений обеспечивает данными, которые позволяют успешно решать задачи усовершенствования реально функционирующих ЖРД. Во-вторых, уместно вспомнить известное утверждение Н.Е.Жуковского о том, что мгновенные состояния многокомпонентной смеси веществ в технических системах достаточно близки к равновесному состоянию,

несмотря на то, что взаимодействие с окружающей средой реализуется при конечной скорости и конечных значениях параметров.

Известно, что наибольшее внимание при термодинамическом расчете параметров течения в сопле камеры ЖРД уделяется удельному импульсу в пустоте $I_{уп}$, $\frac{М}{с}$ [3, 36]. В этом случае исходная экстремальная задача преобразуется к форме: $\max I_{уп}$, где

$$I_{уп} = w + pf, \quad (1)$$

при определениях: p , Па - давление, f , $\frac{М^2с}{кг}$ - удельная площадь, где

$$f = \frac{1}{\rho w}, \quad (2)$$

ρ , $\frac{кг}{М^3}$ - плотность смеси, где

$$\rho = \frac{m_T}{V}, \quad (3)$$

при m_T , кг - масса топлива, w , $\frac{М}{с}$ - скорость потока в сопле камеры ЖРД, где

$$w = \sqrt{2(h_T - h)1000}, \quad (4)$$

и где h_T , $\frac{кДж}{кг}$ - удельная энтальпия топлива, h , $\frac{кДж}{кг}$ - удельная энтальпия

многокомпонентной смеси веществ [3]. Анализ графиков рисунка 1, представленных

- при давлении $p_o = 10$ МПа для топлив: $O_2 + H_2$ (на графике здесь и далее обозначено O_2+H_2) при $\alpha_{ок} = 0,3$, $O_2 + CH_{1,956}$ ($O_2+РГ-1$) при $\alpha_{ок} = 0,4$, где $\alpha_{ок}$ есть коэффициент избытка окислителя и нижний индекс 0 идентифицирует точку торможения на входе в сопло,
- при давлении $p_o = 15$ МПа для топлив: $O_2 + (80\%CH_{1,956} + 20\%B_5H_9)$ ($O_2+20\%B_5H_9$) при $\alpha_{ок} = 1$, Воздух + H_2 (Воздух+ H_2) при $\alpha_{ок} = 0,6$,

где компоненты O_2 , Воздух выступают как окислители, а компоненты H_2 , $РГ-1$,

20%B5H9 – как горючее, приводит к выводу: если для большинства малых и средних значений степени расширения по давлению ε , где

$$\varepsilon = \frac{P_0}{P}, \quad (5)$$

значение $I_{уп}$ не менее, чем на 50% определяется значением w , то для достаточно большой степени расширения по давлению уже более, чем 90% значения $I_{уп}$ составляет скорость потока. При учете известного формального определения [3] получается: при больших степенях расширения задача поиска максимума w эквивалентна с достаточно высокой точностью задаче поиска минимума энтальпии и наоборот. При этом для адиабатного процесса течения многокомпонентной смеси веществ в сопле в соответствии известными положениями термодинамики [145] справедливо равенство $s = s_0$, где s_0 , $\frac{\text{кДж}}{\text{К} \cdot \text{кг}}$ - удельная энтропия в точке торможения на входе в сопло, s - удельная энтропия в сечении сопла камеры ЖРД, то есть решение задачи поиска минимума удельной энтальпии h в сечении сопла камеры ЖРД должно реализовываться с учетом постоянства энтропии.

Проектирование камеры ЖРД, отвечающей современным требованиям ракетно-космической отрасли, невозможно без привлечения компьютерных и информационных технологий [129], к которым предъявляются требования получения более надежных, адекватных исходным положениям физико-химических и математических теорий, а также результатам экспериментальных исследований, данных. В то же время бурное развитие компьютерных, информационных и ракетно-космических технологий и конструкций, в частности в направлении существенного увеличения степеней расширения сопел ракетных двигателей верхних ступеней ракет и разгонных блоков с целью повышения удельного импульса тяги, определило актуальность проблемы несоответствия возможностей прежних методов и программ термодинамических расчётов современным потребностям практики. Например, решение задачи расчета параметров смеси при течении в сопле камеры ЖРД, с одной стороны,

должно следовать за исследованием возможности реализации процесса, а, с другой стороны, должно производиться в соответствии с классическими термодинамическими представлениями и интеграционными подходами (в частности, в силу применения для анализа эффективности организации процессов в сопле камеры ЖРД множества теорий, отличных от термодинамики) в оценке адекватности результатов расчетов известным теориям, чему во множестве современных информационных технологий не обращается должного внимания.

Таким образом, налицо актуальность разработки новой, усовершенствованной технологии термодинамических расчётов, учитывающей классические представления термодинамики многокомпонентных смесей реагирующих веществ, с одной стороны, и основанной на интеграции систем знаний ряда физико-химических и математических теорий, с другой стороны.

Степень разработанности темы. Как известно, термодинамика как наука была сформирована к концу XIX века [17]. Стремительное расширение системы знаний - термодинамика на начальном этапе развития было обусловлено, с одной стороны, практическими потребностями в разработке тепловых машин, а, с другой стороны, высоким уровнем развития механики [17]. Анализ взаимосвязи теплоты и механической работы привел Р.Майера к формулированию принципа сохранения энергии [145]. Исследования Р.Клаузиуса и Л.Больцмана, Г.Гельмгольца и П.Дюгема, Г.И.Гесса и Дж.В.Гиббса, благодаря в немалой степени использованию вариационных принципов механики Лагранжа, привели как к формулированию основных базисных аксиом, понятий и законов классической термодинамики, так и зарождению и развитию новых дочерних научных направлений классической термодинамики. Применение технологии рассуждений Лагранжа [77, 121], основу которой составляло понятие вариация [17, 31, 77, 121], определило

- введение Гиббсом новых функций, таких как изобарно-изотермический потенциал смеси G , Дж, химический потенциал μ_j ,

$\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ вещества j ,

- конструирование Гиббсом формальных выражений для вариаций потенциалов, выступающих полными дифференциалами.

Гиббс обеспечил термодинамику возможностями определения соответствия между понятиями экстремум и равновесие, что для механики было изначально справедливым [1, 77], и, как следствие, соответствие между задачами поиска экстремума функции и задачами исследования равновесных состояний [26]. Например, если для изолированной многокомпонентной смеси заданы энтальпия H_0 , Дж и давление p_0 , то ее равновесное состояние характеризуется максимальным значением энтропии. При этом для энтропии S смеси не исключена возможность множественности максимальных значений, отличие которых заключается в степени устойчивости смеси [31]. Исследования в области кинетической теории газов, обеспечили [29]

- структуризацию газов на идеальные и неидеальные, описываемые различными уравнениями состояния,
- формулирование закона действующих масс (ЗДМ) и, как следствие, формирование множества формальных выражений описания равновесного состояния смеси веществ без использования экстремальных постановок.

Физико-химическая мощь ЗДМ в анализе характеристик многокомпонентных смесей веществ в равновесном состоянии применительно к исследованию процессов в сопле камеры ракетного двигателя в наиболее полной мере продемонстрирована в работах В.Е. Алемасова и его учеников [3, 5-8, 40-48, 85, 87, 94-98, 110, 119, 157, 169]. Фундаментальную основу термодинамических исследований В.Е. Алемасова и его учеников составляет решение системы линейных и нелинейных уравнений, включающей уравнение $\bar{f}(\bar{x}, p_0, T_0) = \bar{f}_0$ поиска координат вектора состава \bar{x} при известных значениях давления p_0 и температуры T_0 . При этом для ряда равновесных состояний определена необходимость дополнительного учета постоянства либо энтальпии

$H(\bar{x}, p_0, T_0) = H_0$, либо энтропии $S(\bar{x}, p_0, T_0) = S_0$.

Очевидно, что в общем случае подобные нелинейные системы уравнений могут иметь более одного решения. Во избежание неопределенности Я.Зельдовичем [56] применительно к равновесному состоянию смеси газообразных веществ, описываемой параметрами p_0 , T_0 , доказана единственность равновесного состояния и эквивалентность экстремального и неэкстремального подходов.

Анализ работ В.Е.Алемасова и его учеников показывает, что исследование равновесного состояния многокомпонентной смеси веществ, включающей и конденсированные вещества, наталкивалось на множество проблем, в том числе и физико-химического уровня. Это, во-первых, - учет правила Гиббса, согласно которому смесь веществ является ограниченной по множеству степеней свободы, то есть по числу независимых переменных, обуславливающих в конечном счете ограниченность количества конденсированных веществ.

Во-вторых, это - необходимость учета взаимосвязи веществ в различных агрегатных состояниях, например, выделение или поглощение энергии в тепловой форме в процессе фазового перехода или ограничение парциального давления соответствующего вещества в газообразном состоянии давлением насыщенных паров.

И, последнее, это - неопределенность состава конденсированных веществ для данного равновесного состояния. То есть, если для данного твердого или жидкого вещества при данных условиях энергетические свойства определены, то это, в отличие от веществ в газообразном состоянии, еще не влечет их обязательного присутствия в смеси даже в достаточно малом количестве.

Фундаментальную основу технологии рассуждений В.Е.Алемасова и его учеников составляло утверждение: равновесное состояние многокомпонентной смеси веществ существует и является единственным. Это, с одной стороны, противоречило известному еще с начала XX века положению о множественности устойчивых равновесных состояний, а, с другой стороны, не позволяло получать ответы на вопросы

- существует ли в принципе при данных условиях равновесное состояние,
- насколько данное множество формул описания равновесного состояния является полным, избыточным и непротиворечивым,
- адекватны ли результаты расчетов физико-химическим положениям.

На первый взгляд такую уверенность обеспечивает теорема П.Дюгема [123] об определении равновесного состояния. Однако исходное условие теоремы о существовании некоторого распределения массы на все вещества не всегда реализуемо.

Физико-химическая мощь экстремального подхода в анализе характеристик многокомпонентных смесей веществ в равновесном состоянии применительно к исследованию процессов в сопле камеры ракетного двигателя в наиболее полном объеме продемонстрирована Г.Б.Синяревым, Б.Г.Трусовым и их учениками [14-15, 36-38, 126, 135, 143]. Фундаментальную основу технологии расчетов данных авторов составляло представление экстремальной задачи $\max S(\bar{x}, p_0, T_0)$, дополняемой рядом уравнений и неравенств. Как следует из рисунка 2, значение энергии Гиббса $G^{(\min)}$, кДж в равновесном состоянии для топлива O₂+РГ-1 при $p_0 = 10$ МПа и $T_0 \in [1000\text{K}, 5000\text{K}]$ значительно отличается от $H^{(\min)} - TS^{(\max)}$, где $H^{(\min)}$ - минимально возможная энтальпия, $S^{(\max)}$ - максимально возможная энтропия. При этом, как следует из рисунка 3, для топлива O₂+РГ-1,

- при $T < 2500\text{K}$: энтальпия H_g , кДж равновесного состава наиболее близка к энтальпии $H^{(\min)}$, то есть энтропия S_g , $\frac{\text{кДж}}{\text{К}}$ равновесного состава близка к $S^{(\max)}$,
- при $T > 2500\text{K}$: энтальпия H_g приближается к максимально возможной энтальпии $H^{(\max)}$, то есть S_g отходит от $S^{(\max)}$.

Из рисунка 4 для топлива O₂+РГ-1 выводится: энтропия S_g равновесного

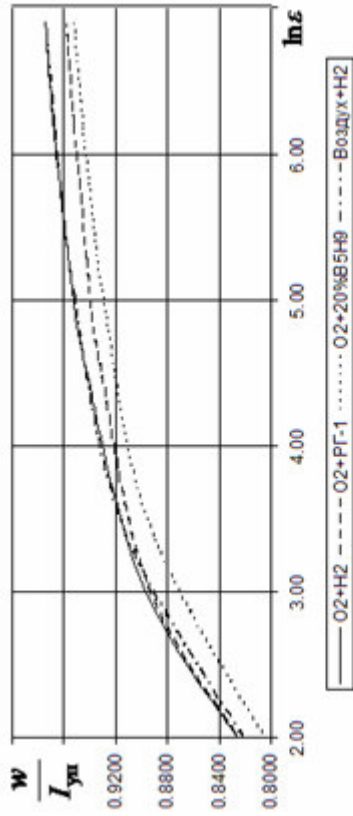


Рисунок 1 – Зависимость отношения $\frac{w_a}{I_{уп,a}}$ от $\ln \varepsilon$

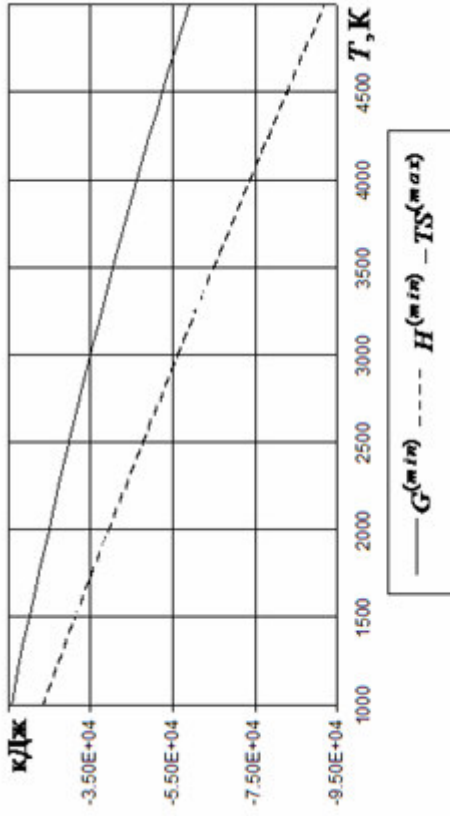


Рисунок 2 – Зависимости $G^{(min)}$ и $H^{(min)} - TS^{(max)}$ от T ; топливо O2+PG-1, $\alpha_{ок} = 0,7$

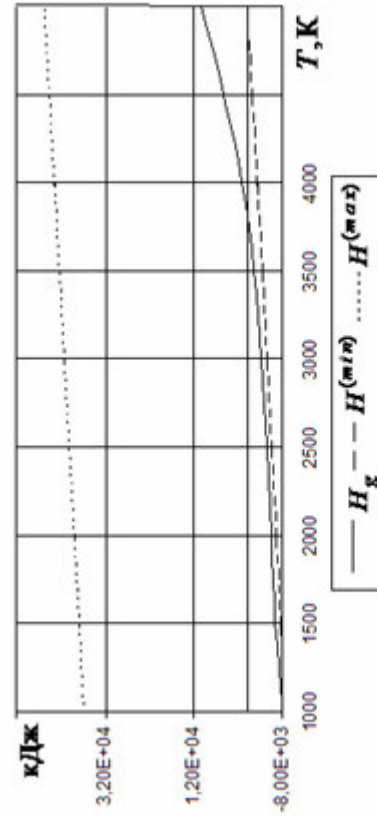


Рисунок 3 – Зависимости H_g , $H^{(min)}$ и $H^{(max)}$ от T , $p_0 = 30$ МПа, топливо O2+PG-1, $K_m = 1$

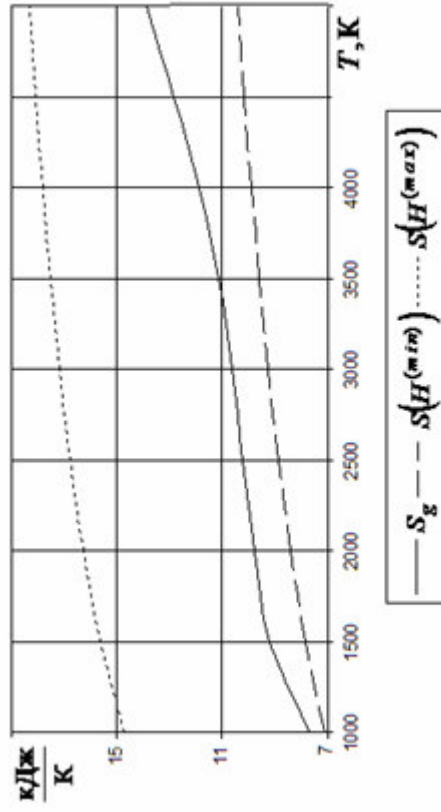


Рисунок 4 – Зависимости S_g , $S(H^{(min)})$ и $S(H^{(max)})$ от T , $p_0 = 30$ МПа, топливо O2+PG-1, $K_m = 1$

состояния наиболее близка к энтропии $S(H^{(\max)})$, вычисленной для состава, обеспечивающего минимальное значение энтальпии. Таким образом, технология расчетов, предложенная Г.Б.Синяревым, Б.Г.Трусовым и их учениками, в ряде случаев может привести к существенному снижению надежности и скорости расчетов. В то же время ее реализация есть существенное продвижение вперед, так как, в частности, авторы

- обосновали для многих случаев существенное повышение эффективности вычислительного процесса,
- продемонстрировали равенство многих конечных результатов численных исследований данным В.Е.Алемасова и его учеников.

Для экстремального подхода Г.Б.Синярева, Б.Г.Трусова и их учеников актуальны те же проблемы рассуждений, которые характерны для подхода В.Е.Алемасова и его учеников, что, например, определило введение понятия “большая молекула” [7], связывающего поиск равновесного состава с предельным переходом по числу “больших молекул”. Как показывает анализ результатов исследований авторов понятия, предельный переход во многих случаях невозможен, что приводит к уменьшению точности и надежности вычислений. Постоянное совершенствование метода позволило, как известно, обеспечить некоторое решение описанных проблем [14-15].

Во многих практически важных случаях необходимо провести термодинамические исследования параметров процесса течения в сопле камеры ЖРД при известных в отдельных сечениях сопла температурах. Данному вопросу в известной литературе или вообще не уделяется внимание, или по умолчанию принимается, что решение производится по ранее описанным технологиям.

Итак, разработка методов и средств термодинамического расчета, стартовавшая в середине XX века [5, 160], реализуется по настоящее время [14-15, 162, 164, 166, 175]. Дальнейшее развитие термодинамики связано с существенным расширением сферы ее применения как для разработки новых эффективных технических и технологических структур, так и для анализа процессов в биосфере и экономике [17, 28-29, 62, 89, 159, 170, 174]. Это, с одной

стороны, сместило акцент исследований на анализ растворов (Самуйлов Е.В.), неидеальных (например, многокомпонентных смесей веществ при учете уравнения состояния реального газа) и неравновесных систем, а с другой стороны, привело к увеличению степени обобщения в теоретических исследованиях и, как результат, к получению множества значимых результатов на уровне междисциплинарного анализа [59, 92, 149].

В то же время многие исследователи, включая представителей рассмотренных ранее школ, основываясь на многочисленных успешных результатах своих исследований, постулировали, что разработана универсальная технология расчетов, позволяющая решить любую задачу из рассматриваемого класса задач.

Практика развития потребностей применительно к сфере анализа характеристик процесса течения в камере ЖРД показала, что количество проблем не исчерпано [16, 21, 24, 27, 34, 37-38, 54, 57-58, 60, 68, 71, 74, 86, 116, 122, 129, 138, 151], то есть необходима разработка новых технологий,

- с одной стороны, выступающих как обобщение достигнутых успехов известными рассуждениями,
- с другой стороны, учитывающих специфику новых проблем анализа процесса течения в камере ЖРД.

Последнее при этом обуславливает потребность в разработке и реализации новых оригинальных идей [28-29, 50]. Например, как известно [127-128], молекула одной и той же природы может образовывать несколько твердых фаз, отличающихся друг от друга кристаллической структурой и имеющих при этом такие температурные интервалы существования, пересечение которых не есть пустое множество. И, если учитывать все эти вещества, то разрешимость каждой из рассмотренных ранее постановок сомнительна.

Междисциплинарный анализ механических и тепловых явлений и процессов позволил Оствальду [72] сформулировать положение о более высокой степени значимости энергии для отдельного вещества, а именно “данность, формирующая вещество”. А это значит, что вещество в твердом состоянии и

вещество в жидком состоянии есть различные субстанции и при термодинамических исследованиях должны рассматриваться как независимые уникальные объекты.

Таким образом, расширение сферы применения термодинамики обусловило как повышение значимости исследований в классической термодинамике - базисе прогнозирования возможности и анализа достаточности условий осуществления процессов [29], так и увеличение потребности в выполнении междисциплинарных исследований.

Стремление к формированию надежных и адекватных постулатам исходных физико-химических и математических теорий структур поиска эффективных топлив (например, многотопливных) и рациональных принципов (например, многорежимных) организации процессов горения и течения продуктов сгорания топлив при ориентации на обеспечение максимально надежных, минимально экономически затратных и минимально экологически опасных полетов как в ближнем, так и в дальнем космосе [3, 24, 36, 71, 116] очевидно определяет необходимость в использовании новых оригинальных рассуждений, сгенерированных для расширенной сферы термодинамических исследований применительно к разработке новых программных систем термодинамических расчетов, с включением междисциплинарного уровня исследований.

Именно механика, как фундаментальная основа зарождения термодинамики, определила внесение в термодинамику таких технологий рассуждений механики, как геометрические представления и математически строгие последовательности формальных выводов [28-29]. Анализ истории развития идей приводит к утверждениям:

- если С.Карно на основе геометрического отображения обратимых круговых процессов формирует образ цикла преобразования энергии, соответствующего тепловой машине с максимально возможным коэффициентом полезного действия,
- и если Г.В. Лейбниц формулирует задачу логического обоснования математики как фундаментальную основу развития механики,

- то К.Каратеодори вслед за Г.В.Лейбницем посвящает свою жизнь аксиоматическому обоснованию термодинамики [84, 127-128].

Несмотря на то, что результаты исследований К.Каратеодори не нашли поддержку у широкой научной общественности своего времени [127-128], они во многом определили [90] как простоту и легкость формальных выводов, так и само присутствие строгих логических рассуждений в последующих работах термодинамики [5, 136]. Дальнейшее развитие термодинамических исследований все более и более увязывалось с математикой [66, 83, 125], как основы анализа возможности разработки более эффективных энергетических и химических технологий расчетов на фундаменте

- формирования достаточно полной подсистемы знаний для описания процессов,
- формулирования необходимых и достаточных условий реализации физико-химических процессов.

Современный уровень развития технологий и техники, связанный с существенным расширением множеств известных молекулярных и атомарных веществ [14-15, 59, 140], а также с весьма значимым изменением как количества типов, так и уровня сложности процессов

- с одной стороны, обуславливает необходимость как в анализе достоверности исходных данных [2, 15, 148], так и в проверке ранее выведенных формальных выражений на корректность применения,
- с другой стороны, определяет потребность во введении новых формальных выражений описания состояний и процессов.

В частности, как было определено выше, для каждого индивидуального вещества многокомпонентной смеси веществ существует верхняя температурная граница возможного существования. А это значит, что данная температурная граница возможного существования индивидуального вещества есть точка разрыва любой функции, описывающей свойства многокомпонентной смеси веществ на соответствующем промежутке температур, то есть при данном значении температуры термодинамические функции не дифференцируемы. Более того, как

указано в работе [28-29], во многих практически значимых случаях налицо проблема выбора из всего множества материальных субстанций таких веществ, которые участвуют в процессах.

Второе. Известно, что основу вывода соотношений для дифференциалов и дифференциальных уравнений термодинамики составляют таблицы частных производных П.И. Бриджмена, переработанные и дополненные последователями [5, 66, 127-128]. По мнению ряда исследователей [25, 127-128] данные таблицы обеспечивают возможности в существенном сокращении времени на аналитические преобразования соотношений. Более того, интенсивное развитие искусственного интеллекта применительно к исследованию физико-химических процессов, обуславливает увеличение значимости подобных таблиц и правил их построения.

Анализ истории развития термодинамики показал, что таблицы частных производных П.И. Бриджмена сохраняют свою формы. В то же время дискретность компьютерных технологий определяет актуальность построения более широких таблиц, а именно таблиц конечных разностей, для которых таблицы П.И. Бриджмена представляются уже как результат предельного перехода. Помимо обеспечения точности вычислений, новые, расширенные таблицы очевидно представляются фундаментом формулирования новых аналитических соотношений взаимосвязи частных производных.

Поиск приемлемых математических технологий решения задач термодинамики многокомпонентных смесей реагирующих веществ в равновесном состоянии составлял и составляет по настоящий момент фундамент развития программно-информационных систем термодинамического расчета в целом. Первое наиболее полное описание разработанных математических технологий было представлено в 70-х годах двадцатого века в работе [5]. В данной работе было отмечено, что все множество технологий разбивается на два класса:

- технологии решения систем линейных и нелинейных уравнений, включающих или исключающих ЗДМ,
 - методом Ньютона на основе линеаризации системы нелинейных

уравнений,

– методами численного интегрирования на базе преобразования к системе дифференциальных уравнений,

- технологии поиска минимума энергии Гиббса методом градиентов или на основе применения специальных техник приведения к системе нелинейных уравнений, решаемой методами Ньютона.

Итак, фундаментальную основу расчета параметров многокомпонентной смеси веществ составляла математическая технология, в большинстве случаев базирующаяся на конструировании методом Ньютона последовательности точек $\{\bar{\omega}^{(k)}\}_{k=1,2,\dots}$. Результаты многочисленных экспериментов по термодинамическому расчету характеристик процесса течения в сопле камеры ракетного двигателя привели к практическому выводу о высокой эффективности используемой технологии при исследовании характеристик гомогенных смесей веществ и о существенном снижении эффективности применяемой технологии при исследовании параметров смесей веществ, включающих конденсируемые вещества.

На повестке дня встал вопрос о математическом анализе технологии вычислений в соответствии с известными положениями [117], а именно,

- обоснование либо непустого содержания области определения функций (некоторого множества Ω), либо отсутствия решения,
- определение условий дифференцируемости системы уравнений и разрешимости соответствующей линеаризованной системы уравнений,
- описание правил конструирования бесконечной последовательности точек $\{\bar{\omega}^{(k)}\}_{k=1,2,\dots}$, где для любого k справедливо $\bar{\omega}^{(k)} \in \Omega$,
- доказательство сходимости последовательности $\{\bar{\omega}^{(k)}\}_{k=1,2,\dots}$ к некоторому пределу $\lim_{k \rightarrow \infty} \bar{\omega}^{(k)} = \bar{\omega}^{(*)}$,
- представление утверждений о справедливости отношений: $\bar{\omega}^{(*)} \in \Omega$ и $\bar{\omega}^{(*)} \in \Omega_\varepsilon(\bar{r})$, где ε есть радиус окрестности решения \bar{r} .

Наряду с переходом

- на поиск экстремума отличной от G функции, например, энтропии или энтальпии [135, 143],
- на разбиение множества веществ на преобладающие и непреобладающие материальные субстанции [120],
- на различные представления состава веществ: парциальные давления, мольные доли, числа молей и степени полноты реакций [78]

применительно к различным сферам применения термодинамических расчетов, все в более и более широкой форме реализуется математический анализ свойств множеств, функций и задач (Б.М. Каганович, С.П. Филиппов, А.А.Бугаевский, Г.Ф.Воронин, И.К.Карпов, В.А.Дятковская, М.М.Китаин, Е.И.Катин, Г.К.Моисеев, Г.П.Вяткин, Е.П.Лещенко, Р.Р.Назырова, S.Gordon, В.Ж.Мэбрид, М.Л.Михелсен, В.Р.Свит) [2, 4, 28-29, 61, 62, 70, 78, 81-83, 88, 91-93, 99-103, 113-114, 161, 167-169]. Что в силу развития математики [10-11, 13, 18, 30, 32, 35, 39, 51-53, 55, 64, 67, 73, 80, 112, 131, 144, 150, 152] обеспечило

- существенное расширение множества используемых методов (например, включение методов линейного, выпуклого и невыпуклого программирования, методов оптимизации первого и более высоких порядков),
- выход на анализ свойств множеств, функций и задач на предмет достижения равновесного состояния в многомерном пространстве, включая применение функций Ляпунова.

Наиболее полное математически обоснованное применение методов для различных задач практики продемонстрировано в работах [28-29, 61, 92]. При этом, например, определено, что переход на использование логарифмов парциальных давлений как базисных переменных поиска решений приводит

- к потере энергией Гиббса свойства выпуклости,
- возникновению областей большой пологости вблизи точки минимума и, как следствие, неоднозначности решений.

При всем разнообразии применяемых технологий значимость метода

неопределенных множителей Лагранжа [28-29]

- как фундамента формулирования и развития методов математического программирования, с одной стороны,
- как математической абстракции вариационных принципов механики Лагранжа [18], с другой стороны,

на снижается по настоящий момент. В то же время, как следует из положений математического анализа, применению метода неопределенных множителей Лагранжа должен предшествовать анализ разрешимости следующих сопутствующих проблем [20, 76]

- минимизируемая функция должна быть как минимум дифференцируемой в каждой точке многомерного пространства.
- решение, принадлежащее с достаточно большой вероятностью некоторой окрестности стационарной точки, должно быть проверено
 - на удовлетворение всем неравенствам, указанным в задаче,
 - на принадлежность достаточно малой окрестности точки минимума.

При этом имеет смысл учесть, что, как это отмечено в работе [20], невозможность решения некоторой экстремальной задачи с необходимой степенью точности методом неопределенных множителей Лагранжа еще не является признаком неразрешимости задачи в принципе.

С помощью метода неопределенных множителей Лагранжа экстремальная задача преобразуется в систему линейных и нелинейных уравнений, решение которой в большинстве случаев осуществляется с применением метода Ньютона или его модификаций. Метод Ньютона обеспечивает надежность результата и высокую скорость сходимости, если начальная точка конструируемой бесконечной последовательности $\{\bar{\omega}^{(k)}\}_{k=1,2,\dots}$ принадлежит соответствующей области сходимости к решению, параметры которой применительно к классическому методу Ньютона известны [33]. С другой стороны, для классического метода Ньютона определено, что каждая точка последовательности

$\{\omega^{(k)}\}_{k=1,2,\dots}$ принадлежит многомерному евклидово пространству, и введение любых ограничений на координаты точек может помешать сходимости метода.

Решение систем линейных уравнений, формируемых методом Ньютона, наталкивается на такие сложности, как

- универсальный метод однозначного решения системы линейных уравнений при произвольном количестве уравнений и неизвестных и любой наперед неизвестной точности не существует,
- проблема решения систем с плохо обусловленной или вырожденной матрицей сохраняет свою актуальность.

Именно последнее и привело к введению понятия “большая молекула”, которое породило проблему неопределенности числа “больших молекул”.

Из представленного анализа известных математических подходов по решению задач термодинамического расчета следует, что авторы различных технологий

- с одной стороны, стараются собрать как можно большее количество известных формальных выражений описания физико-химических явлений,
- а, с другой стороны, пытаются найти эффективные математические средства решения задачи, максимально усложненной за счет перехода на универсальные технологии расчетов.

Представляется рациональным наибольшее внимание обратить на очевидную справедливость известного постулата, сформулированного “классиками термодинамических исследований”: даже ограниченный, но корректный набор формальных выражений при обоснованности выбора математических методов может не только привести к адекватным численным результатам исследований, но и к выявлению формальных выражений, выступающих производными данного ограниченного набора исходных положений. То есть не надо заставлять систему делать при данных условиях то, чего она сделать не может, необходимо лишь корректно ее описать и создать условия реализации.

Перечисленные проблемы применения метода неопределенных множителей

Лагранжа и метода Ньютона обуславливают

- как сомнительность утверждений об очень высокой степени эффективности известных технологий вычислений,
- так и потребность в поиске иных подходов, снижающих степень сложности задач.

Это, в частности, определило развертывание исследований по разработке принципиально новых алгоритмов расчета - алгоритмов генетики, применяемых в биосфере [14-15, 163, 165, 171-173, 176]. В связи с этим имеет смысл вспомнить о тесной исторической взаимосвязи термодинамики и механики, а также об утверждении [28-29] о возможной полезности технологии вариационного исчисления (ВИ) применительно к термодинамическим расчетам. Известное представление вариационных принципов механики как научного направления, посвященного исследованию экстремальных траекторий механического движения систем [10, 28-29, 154-155], определило некоторое внимание к идеям вариационного исчисления при решении задач теплоэнергетики [5, 12, 22-23, 142, 158]. В то же время анализ рисунков 5-16 [92], где представлены графики экстремумов энтропии $S_{B(c)}^{(\max)}$ со знаком минус, энтальпии $H_{B(c)}^{(\min)}$ и энергии Гиббса $G^{(\min)}$ в функции температуры T для различных топливных композиций при различных значениях давления p , энтальпии H для $S_{B(c)}^{(\max)}$ и энтропии S для энтальпии $H_{B(c)}^{(\min)}$ и где каждая кривая отображает значения соответствующей функции для некоторого фиксированного множества конденсированных веществ $B_{(c)}^{(*)}$, приводит к выводу: любая из задач термодинамического расчета равновесного состояния определима как задача поиска некоторой миноранты из множества кривых, каждая из которых соответствует некоторому подмножеству конденсированных веществ. Из рисунков также следует, что в окрестности решения площадь ограниченная минорантой и осью Ox минимальна относительно площадей, ограниченных осью Ox и другими кривыми.

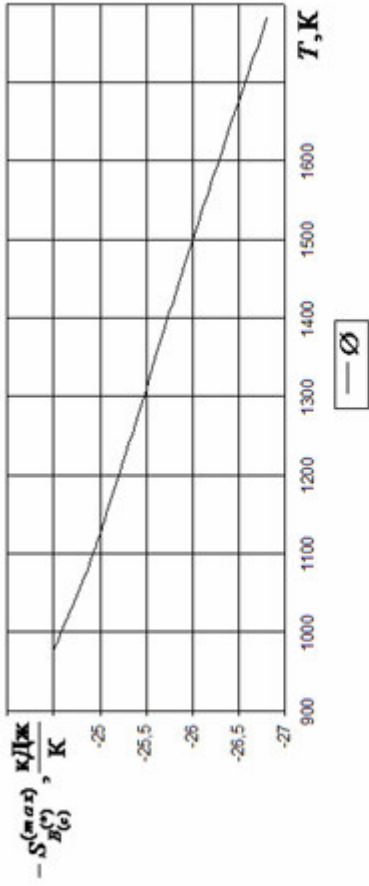


Рисунок 5 – Зависимость $S_{B(c)}^{(max)}$ со знаком минус от T ,

$p = 5$ МПа ; топливо $O_2 + H_2$, $\alpha_{ок} = 0,3$

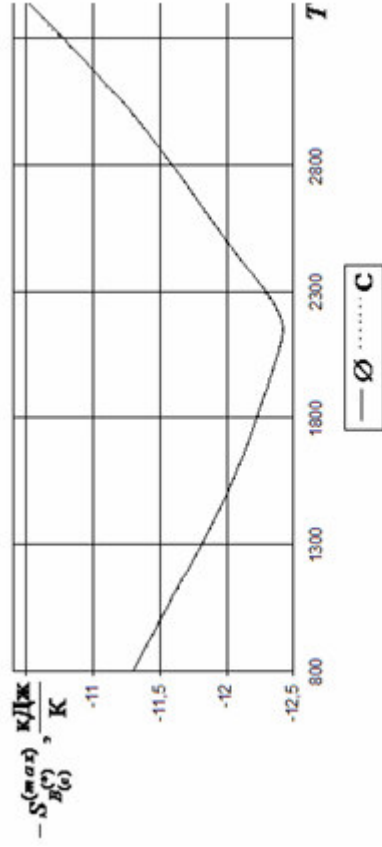


Рисунок 6 – Зависимость $S_{B(c)}^{(max)}$ со знаком минус

от T , $p = 5$ МПа ; топливо $O_2 + CO$, $\alpha_{ок} = 0,4$

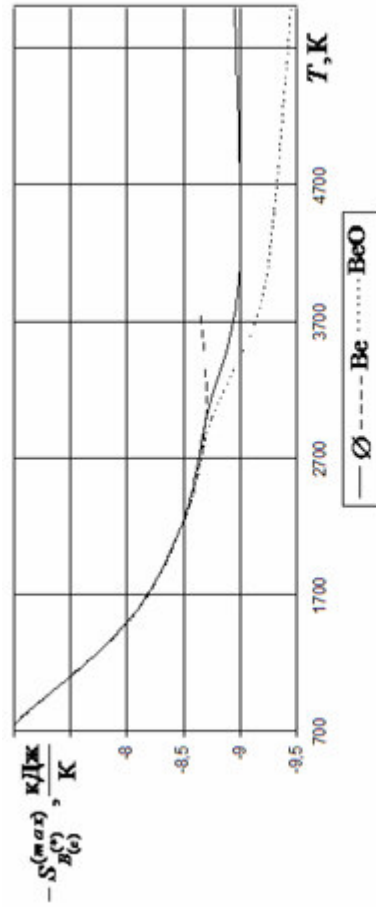


Рисунок 7 – Зависимость $S_{B(c)}^{(max)}$ со знаком минус от T ,

$p = 5$ МПа ; топливо $O_2 + Be$, $\alpha_{ок} = 0,9$

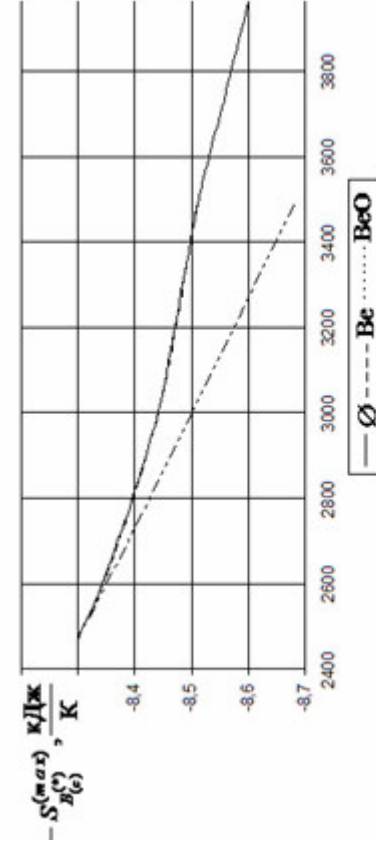


Рисунок 8 – Зависимость $S_{B(c)}^{(max)}$ со знаком минус

от T , $p = 50$ МПа ; топливо $O_2 + Be$, $\alpha_{ок} = 0,6$

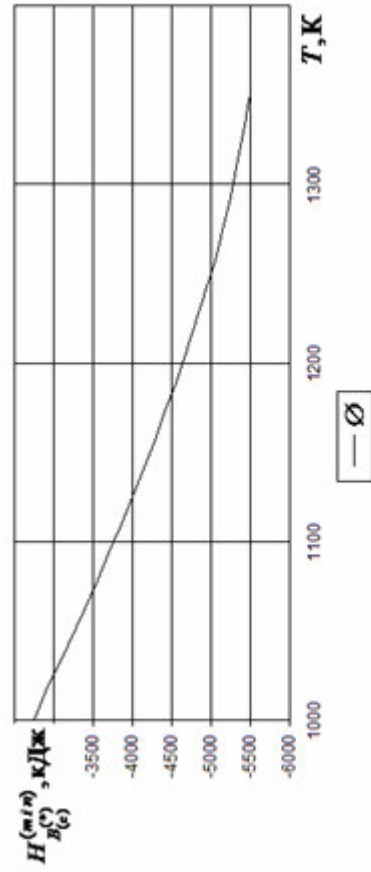


Рисунок 9 – Зависимость $H_{B(c)}^{(min)}$ от T , $p = 1 \text{ МПа}$,

$$S = 26,784; \text{топливо } \text{O}_2 + \text{H}_2, \alpha_{ок} = 0,3$$

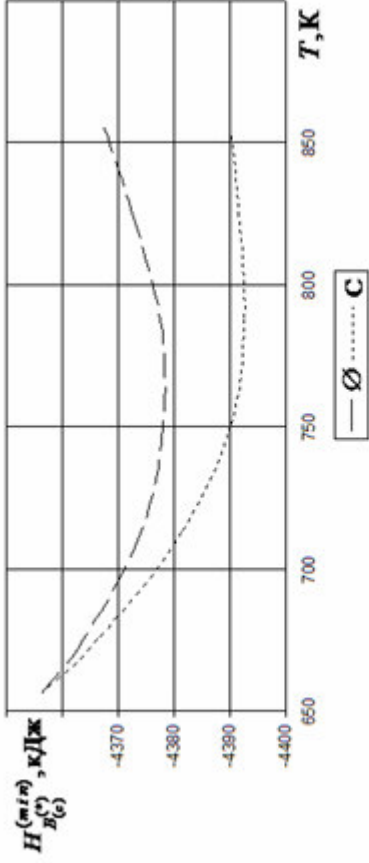


Рисунок 10 – Зависимость $H_{B(c)}^{(min)}$ от T , $p = 1 \text{ кПа}$,

$$S = 14,122; \text{топливо } \text{O}_2 + \text{PG} - 1, \alpha_{ок} = 0,4$$

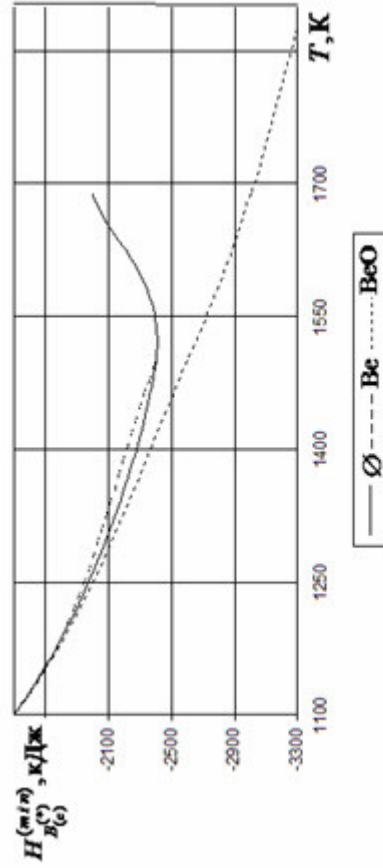


Рисунок 11 – Зависимость $H_{B(c)}^{(min)}$ от T , $p = 100 \text{ кПа}$,

$$S = 8,544; \text{топливо } \text{O}_2 + \text{Be}, \alpha_{ок} = 0,58$$

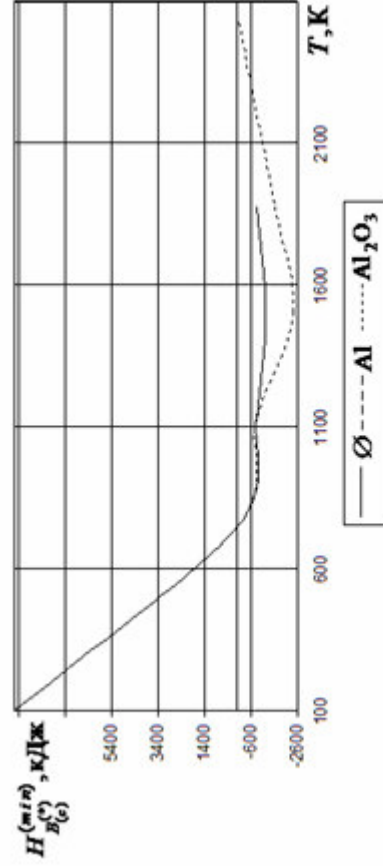


Рисунок 12 – Зависимость $H_{B(c)}^{(min)}$ от T , $p = 100 \text{ кПа}$,

$$S = 4,806; \text{топливо } \text{O}_2 + \text{Al}, \alpha_{ок} = 0,34$$

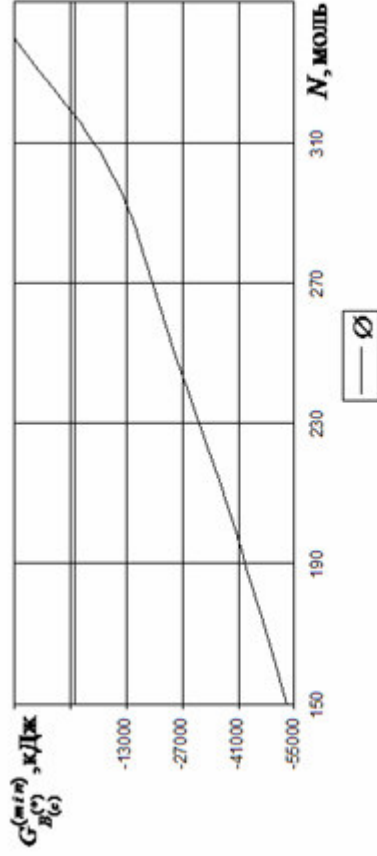


Рисунок 13 – Зависимость $G_{B(c)}^{(min)}$ от N , $p = 15$ МПа ,
 $T = 2000$ К ; топливо $O_2 + H_2$, $\alpha_{ок} = 0,3$

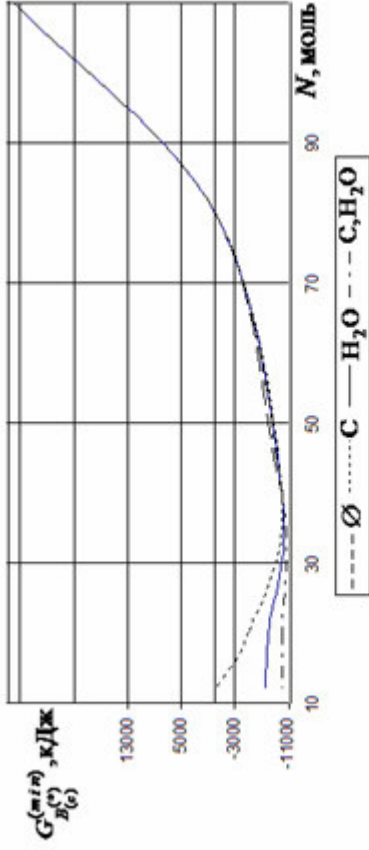


Рисунок 14 – Зависимость $G_{B(c)}^{(min)}$ от N , $p = 15$ МПа ,
 $T = 200$ К ; топливо $O_2 + H_2O$, $\alpha_{ок} = 0,4$

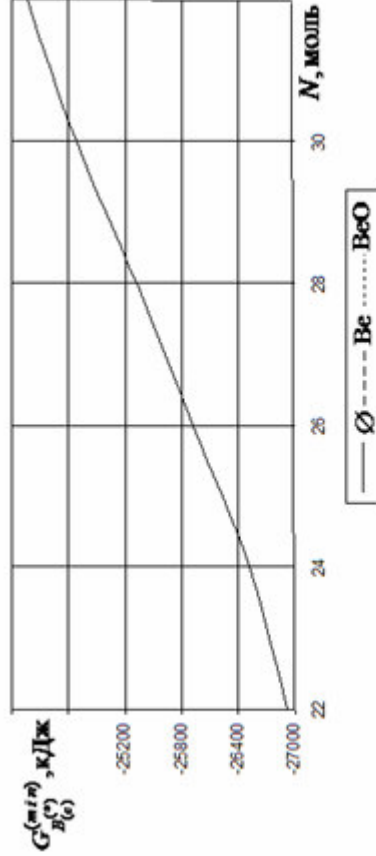


Рисунок 15 – Зависимость $G_{B(c)}^{(min)}$ от N , $p = 15$ МПа ,
 $T = 3000$ К ; топливо $O_2 + Be$, $\alpha_{ок} = 0,6$

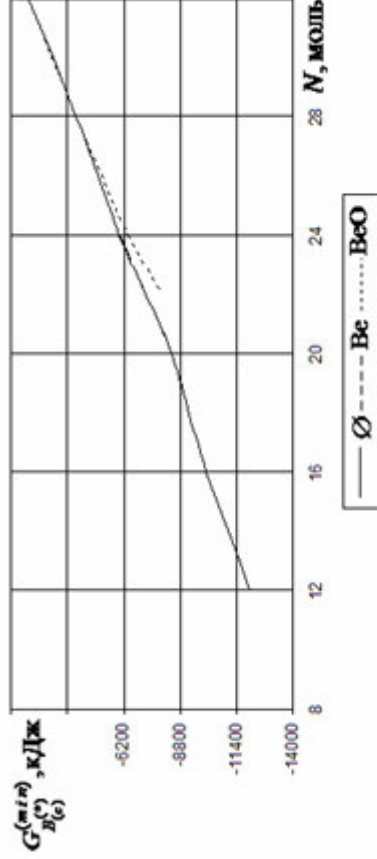


Рисунок 16 – Зависимость $G_{B(c)}^{(min)}$ от N , $p = 100$ кПа ,
 $T = 200$ К ; топливо $O_2 + Be$, $\alpha_{ок} = 0,6$

Таким образом, решение задачи термодинамического исследования параметров многокомпонентной смеси веществ представляется в виде поиска в некоторой области значений параметра π (температур T или суммарных чисел молей N , моль) такой кривой, на которой достигается экстремум

интеграла $\min_{\{\varphi_{B_k}(\pi)\}} \int_{\pi_1}^{\pi_2} \psi(\pi, \varphi_{B_k}(\pi), \varphi_{B_k}'(\pi)) d\pi$, где $\psi(\pi, \varphi_{B_k}(\pi), \varphi_{B_k}'(\pi))$ есть некоторая

термодинамическая функция, а $\varphi_{B_k}(\pi)$ - функция, описывающая влияние конденсированных веществ из множества $B_{(c)}^{(*)}$ на термодинамическую функцию в зависимости от параметра π . В общем случае сформулированная экстремальная задача очевидно относится ко множеству задач вариационного исчисления. Однако ориентация задачи термодинамического расчета на вычисление параметров многокомпонентных смесей веществ, участвующих в процессе течения в сопле камеры ЖРД, обеспечивает корректность определения ее принадлежности ко множеству задач вариационных принципов механики, где на основе закона постоянства энтропии для адиабатного течения реализуется поиск кривой с наименьшим значением энтальпии и, как следствие, наибольшим значением скорости потока, обеспечивающей для случая больших степеней расширения при ряде дополнительных условий максимальное значение удельного импульса в пустоте.

Известные справочные данные приводят к выводу - множество кривых $\{\varphi_{B_k}(\pi)\}$ дискретно, хотя и достигает сотен миллионов. В соответствии с этим, а также последними и прогнозируемыми ближайшими достижениями “физики невозможного” [63, 145] и в связи с неопределенностью свойств и состава веществ, участвующих в химических реакциях на объектах ближнего и дальнего зарубежья, очевидно постулировать, что в перспективе множество $\{\varphi_{B_k}(\pi)\}$ бесконечно. Обобщая сказанное, корректно представить задачу

термодинамического расчета в виде $\min_{\psi} \int_{\pi_1}^{\pi_1} \psi(\pi, \varphi, \varphi') d\pi$, поиск минимума для

которой основывается на решении дифференциального уравнения Эйлера [154]

$$\psi_{\varphi} - \frac{d\psi_{\varphi'}}{d\pi} = 0, \text{ где } \varphi(\pi^{(\min)}) = \varphi^{(\min)}, \quad \varphi(\pi^{(\max)}) = \varphi^{(\max)}.$$

положения:

- если $\psi = \psi(\pi, \varphi)$ или $\psi = \psi^{(1)}(\pi, \varphi) + \pi' \psi^{(2)}(\pi, \varphi)$, то решение уравнения Эйлера в общем случае не существует;
- если $\psi = \psi(\varphi')$, то в качестве решения уравнения Эйлера выступают прямые линии $\varphi = C_1 \pi + C_2$;
- если $\psi = \psi(\pi, \varphi')$ или $\psi = \psi(\varphi, \varphi')$, то функция $\varphi(\pi)$, являющаяся решением дифференциального уравнения $\psi_{\varphi'}(\pi, \varphi') = C_1$ или $\psi - \psi_{\varphi'}(\varphi, \varphi') = C_1$, представляет кривую, содержащую точку глобального экстремума.

Таким образом, применительно к рисунку 8 справедливо заключить, что множеству $B_{(c)}^{(*)} = \{\text{BeO}\}$ соответствует прямая, которая содержит точку глобального экстремума только при условии $T \in [2400\text{K}, 3600\text{K}]$. То есть, с одной стороны, миноранта есть прямая линия и экстремум возможно не является глобальным, а, с другой стороны, получение любой точки миноранты с применением метода Лагранжа-Ньютона проблематично, что подтверждается известными высказываниями авторов работ [3, 5, 7].

Как известно, с одной стороны, анализ процесса течения в сопле камеры жидкостного ракетного двигателя в наиболее точной форме реализуется суперпозицией методов газодинамического и термодинамического расчетов, где фундамент газодинамических вычислений составляет решение системы дифференциальных уравнений. При этом известно, что согласно принципу Понтрягина Л.С. задаче решения системы дифференциальных уравнений может быть сопоставлена задача вариационного исчисления [20]. С другой стороны,

результаты газодинамических расчетов, в свою очередь, представляются базисом проведения новых термодинамических исследований [177], то есть, корректно постулировать, что налицо актуальность разработки некоторой единой математической технологии решения и газодинамических, и термодинамических задач.

Следовательно, переход на решение задач термодинамического расчета параметров многокомпонентных смесей реагирующих веществ, участвующих в процессе течения в сопле камеры жидкостного ракетного двигателя в терминологии вариационных принципов механики - есть объективно обусловленная актуальная потребность методологии исследований, определяющая создание эффективных интеллектуальных средств разработки конкурентоспособных ЖРД на основе междисциплинарных технологий расчетов, на что в известных работах не обращается должного внимания.

Цели исследования. Анализ процессов и явлений, сопровождающих течение однородных и многофазных сред в сопле камеры жидкостного ракетного двигателя, при механических и тепловых воздействиях с целью разработки надежных, приемлемо точных и достаточно скоростных технологий термодинамических расчетов, обеспечивающих с одной стороны, данными, адекватными известным физико-химическим и математическим теориям, и, с другой стороны, мобильных в плане исследования параметров процессов для различных математических моделей описания состояния веществ и их смесей.

Задачи исследования.

1. Формулирование математических моделей равновесных состояний и процессов течения в сопле камеры ЖРД на основе вариационных принципов механики.
2. Определение свойств множеств, функций и задач, представляющих математические модели.
3. Разработка эффективных математических технологий вычислений, реализующих сформулированные математические модели.
4. Исследование параметров газожидкостных потоков в процессе течения в

сопле камеры ЖРД для различных математических моделей состояния смесей веществ.

Научная новизна. Получены оригинальные, научно обоснованные решения, внедрение которых вносит значительный вклад в ускорение научно-технического прогресса:

1. Сформулировано, что фундаментальную основу термодинамического расчёта параметров реагирующих смесей веществ, участвующих в процессе течения в сопле камеры ЖРД, составляют вариационные принципы механики.
2. Определено, что известные классические постановки задач термодинамического расчета при учете уравнения состояния реального газа получаются при подстановке в соответствующие обобщенные задачи результатов осреднения интегралов.
3. Постулировано, что фундамент термодинамического расчета параметров реагирующих систем, находящихся в некотором равновесном состоянии, описываемом давлением и энтальпией или энтропией, образует поиск температуры, принадлежащей достаточно малой окрестности решения, с помощью в том числе и известных соотношений аналитической геометрии, и методов выпуклого программирования, обеспечивающих решение задач вариационных принципов механики поиска миноранты.
4. Обосновано, что базисной основой термодинамического расчета параметров реагирующих систем веществ, находящихся в равновесном состоянии, описываемом давлением и температурой, является суперпозиция ряда методов, наиболее значимыми из которых являются метод условного градиента, метод неопределенных множителей Лагранжа и метод Ньютона, обеспечивающих при комплексном применении приемлемую надежность и достаточно высокую скорость вычислений, а также адекватность результатов расчетов исходным физико-химическим положениям за счет применения оригинальных формул оценок достижения окрестности решения.
5. Показано, что для любых допустимых давлений и температур существуют такие окрестности решения, где состав реагирующей смеси веществ остается с

приемлемой точностью постоянным; это позволяет существенно упростить расчет параметров систем при фазовых или полиморфных переходах, а также отказаться от организации итерационных процессов, например, при поиске давления при заданных температуре и энтропии, за счет применения оригинальных формул вычислений.

6. Продемонстрирована теоретическая разработка и практическая реализация сформулированных и обоснованных идей в программах термодинамических расчётов для различных математических моделей смесей веществ.

Теоретическая и практическая значимость работы. Сформулированы следующие методологические положения:

1. Соблюдение положений химической термодинамики об эквивалентности множества термодинамических функций, для которых реализуется поиск экстремума, множеству равновесных состояний есть фундаментальная основа термодинамического расчета параметров продуктов сгорания при течи в сопле камеры ЖРД.
2. Значение линейной формы энтропии составляет не менее 94% от значения энтропии в целом; линейная форма энтропии характеризуется фундаментальной значимостью.
3. Корректный выбор математических технологий решений при использовании сжатого набора утверждений и данных обеспечивает справедливость ряда, не упомянутых в модели положений термодинамики.

Разработаны программно-информационные системы, по которым получено шесть Свидетельств о государственной регистрации программы для ЭВМ [104-109] и которые позволяют определять термодинамические и теплофизические свойства многокомпонентных смесей веществ. Динамически подключаемая библиотека STDsoft - корневой сегмент программно-информационных систем

- использована при решении задач расчета параметров сопла и удельного импульса тяги камеры сопла ЖРД с целью профилирования и оптимизации сопла ЖРД,
- интегрирована в программные комплексы Отраслевой методики

определения удельного импульса тяги ЖРД, разработанные ГНЦ ФГУП “Центр Келдыша” и постоянно используемые в ходе многочисленных расчётов удельного импульса тяги различных ЖРД,

- использована при работе над созданием соответствующих отраслевых материалов по определению энергетических характеристик ЖРД.

Результаты работы использованы научно-исследовательской и учебной работах КГТУ им. А.Н.Туполева и КГЭУ. Работа выполнялась: в 1996-1997 г.г. в соответствии с Федеральной космической программой России на 1996-1997 г.г. (государственный контракт № 100-3/032-96 от 01.07.96 “Трехкомпонентный ЖРД”) и при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований - грант № 93-02-15754, в 2006-2015 г.г. по договорам с ГНЦ ФГУП “Центр Келдыша” в рамках НИР «Двигатель» Федеральной космической программы России на 2006-2015 г.г. (Государственные контракты № 251-0214/06, № 251-0214/09, № 251-0214/12).

Методология и методы исследования. Методологическую основу составляет междисциплинарный поиск решения задач термодинамического расчета параметров сопла камеры ЖРД на фундаменте применения систем знаний теории ракетных двигателей, термодинамики (классической, химической, технической), механики жидкости и газа, математического и функционального анализа, теории выпуклого и невыпуклого программирования, теории вариационного исчисления. Для аналитических, численных и информационных исследований применены методы математического моделирования, математического и функционального анализа, численные методы решения экстремальных задач и систем линейных и нелинейных уравнений, методы конструирования объектно-ориентированных программных компонентов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Математические модели равновесных состояний термодинамических систем, применяемые для расчётных исследований процессов течения в соплах камер сгорания ЖРД, а также их фундаментальные свойства.
2. Условия разрешимости задач и сходимости конструируемых

последовательностей точек, оценки достижения достаточно малых окрестностей решений, адекватных исходным физико-химическим положениям.

3. Результаты оценки эффективности разработанных технологий вычислений.
4. Данные численных исследований экстремальных значений, а также параметров процесса течения продуктов сгорания в сопле камеры ЖРД для различных математических моделей смесей веществ.

Степень достоверности. Применение известных положений теории ракетных двигателей, фундаментальных положений физико-химических и математических теорий, использование банка данных ИВТАНТЕРМО, совпадение результатов расчетов с приемлемой точностью с известными справочными данными обуславливают достаточно высокий уровень достоверности результатов теоретических и практических исследований.

Апробация результатов. Основные результаты диссертационной работы докладывались и получали положительную оценку на семинарах КГУ им. В.И.Ульянова-Ленина, КГТУ им. А.Н.Туполева, МГУ им. М.В.Ломоносова, ИОФ им. А.М.Прохорова РАН, ОИВТ РАН, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» и 24 конференциях республиканского, российского, всесоюзного и международного (12) уровней, в том числе: 4th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics, 2-6 June, 1997, Brussels, Belgium, 15th International CODATA Conference Scientific Data in the Age of Networking, 29 Sept.-3 Oct., 1996, Tsukuba, Japan, IV Международная конференция Лаврентьевские чтения по математике, механике и физике, 3-7 июля, 1995, Казань, Россия, International Conference on Combustion, Moscow-St.-Petersburg, 21-26 June, 1993, Национальная конференция по теплоэнергетике НКТЭ-2006, 4-8 сент., 2006, Казань, Россия, Международная конференция, посвященная девяностолетию со дня рождения Л.С.Понтрягина, 31 авг.-6 сент., 1998, Москва, Россия, Международная научная конференция, посвященная 90-летию со дня рождения Г.Г.Тумашева, 21-24 нояб., 2000, Казань, Россия, Международная научная конференция, посвященная 200-летию Казанского университета, 18-24 марта, 2002, Казань, Россия,

Всероссийская научно-техническая конференция “Ракетно-космические двигательные установки”, посвященная 65-летию со дня основания кафедры “Ракетные двигатели” МГТУ им. Н.Э.Баумана, 23-24 октября, 2013, Москва, Россия.

Благодарности. Автор посвящает работу своей маме Назыровой М.Х. За профессионализм и неоценимую помощь автор определяет признательность и благодарит Пономарева Н.Б. За неподдельное внимание и поддержку автор выражает светлую память безвременно ушедшим Трусову Б.Г., Самуйлову Е.В., Лосеву С.А., Кожевникову Ю.В., Тунакову А.П. За помощь и ценные советы автор благодарит Мосолова С.В., Тишина А.П., Елизарова А.М., Лозино-Лозинскую И.Г., Исакова Д.В., Пономарева А.А., Хамидуллина Р.А., Звереву О.Г., Нуруллову Р.Р., Лахтину Н.Н., Фигурову М.Д., Ефимову К.С., Халикову Л.Н., Хузину Г.М., Рябову Л.А., учеников Новикова Д.Г., Назырова Р.Р., а также работников библиотеки КГТУ им. А.Н.Туполева.

1. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ РАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ В СОПЛЕ КАМЕРЫ ЖИДКОСТНОГО РАКЕТНОГО ДВИГАТЕЛЯ

1.1. Физико-химические основы конструирования и структуры математических моделей

Как отмечено ранее, одну из основ исследования процессов в сопле камеры ЖРД составляет термодинамический расчет. Термодинамический расчет параметров продуктов сгорания топлива - многокомпонентной смеси реагирующих веществ, участвующих в равновесном процессе течения в сопле камеры жидкостного ракетного двигателя основывается на решении таких задач, как

- вычисление параметров продуктов сгорания топлива в точке торможения на входе в сопло (обозначается нижним индексом 0),
- вычисление параметров многокомпонентной смеси реагирующих веществ в минимальном (нижний индекс $*$) и выходном сечениях (нижний индекс a или без нижнего индекса).

Таким образом, описание задач термодинамического расчета основывается на следующих фундаментальных понятиях: топливо, многокомпонентная смесь реагирующих веществ, сопло, процесс течения.

Известные системы знаний - термодинамика, теория ракетных двигателей [3, 5, 25, 36, 48-49, 65-66, 69, 75, 90-91, 101, 115, 118, 123-124, 132-134, 136, 156] позволяют представить следующую фундаментальную основу исследований при учете перечисленных во введении ограничений.

В качестве базисного понятия термодинамики выступает понятие - реальное физическое пространство. Реальное физическое пространство - это трехмерное евклидово пространство, заполненное материальной субстанцией. Материальная

субстанция, в качестве наименьшей структурной единицы которой в данной работе рассматривается атом, обладает достаточным запасом энергии для образования и распада молекул. Система достаточно большого количества атомов или молекул одной и той же природы образует атомарное или молекулярное, обобщенно именуемое индивидуальное, вещество, единицей измерения количества которого выступает моль. Каждое индивидуальное вещество - это уникальная материальная субстанция, моль которой в любой момент времени заполняет одно и только одно подпространство реального физического пространства.

Замкнутое подпространство Ω реального физического пространства, заполненное многокомпонентной смесью веществ, объема V , где $0 < \varepsilon \leq V \leq A < \infty$ при

- ε, A достаточно велики для анализа характеристик Ω с помощью макрофизических средств исследования,
- ε, A достаточно малы для исключения возможности возникновения неприемлемых флуктуаций,

удовлетворяющее условию связности, определяется как термодинамическая система. Любая термодинамическая система представляется объединением конечного числа материальных тел, каждое из которых характеризуется линейной связностью заполнения трехмерного евклидова пространства.

Любому материальному телу M_k сопоставляется условная молекула, то есть каждое материальное тело описывается, в частности,

- молярной массой $\mu_{M_k} = 10^{-3} \sum_{i \in X^{(M_k)}} \mu_i b_i^{(M_k)}$, $\frac{\text{КГ}}{\text{МОЛЬ}}$ условной молекулы,

где $b_i^{(k)}$ есть количество грамм-атомов химического элемента $X_i^{(M_k)}$ в химической формуле условной молекулы, $\mu_i, \frac{\Gamma}{\text{МОЛЬ}}$ - атомная масса химического элемента $X_i^{(M_k)}$,

- множеством химических элементов $X^{(M_k)} = \bigcup_i \{X_i^{(M_k)}\}$.

Отсюда выводится, что любой термодинамической системе, образованной материальными телами M_1, \dots, M_l с массовыми долями g_1, \dots, g_l , где $\sum_{k=1}^l g_k = 1$,

также сопоставима условная молекула с молярной массой μ_T , $\frac{\text{кг}}{\text{моль}}$, для

химических элементов которой справедливо выражение $b_i = \mu_T \sum_{k=1}^l b_i^{(M_k)} \frac{g_k}{\mu_{M_k}}$, где

b_i - количество грамм-атомов химического элемента X_i в химической формуле условной молекулы термодинамической системы, причем, $i \in X$ и $X = \bigcup_{k=1}^l X^{(M_k)}$.

При этом принимается

- молярная масса условной молекулы любой термодинамической системы удовлетворяет условию $\mu_T = 1 \frac{\text{кг}}{\text{моль}}$,
- термодинамическая система образована одним и только одним молекул условной молекулы, то есть для массы m_T термодинамической системы справедливо определение $m_T = 1 \times \mu_T$, кг или $m_T = 1 \text{ кг}$.

Итак, состав топлива задается химической формулой $X_{1b_1} \dots X_{mb_m}$ условной молекулы, где b_i - количество грамм-атомов химического элемента X_i . Для двухкомпонентного топлива, образованного окислителем (далее обозначается текстом Ox) и горючим (идентификационный текст - Fl), определена возможность задания исходного состава

- массовым соотношением компонентов топлива K_m , $\frac{\text{кг окислителя}}{\text{кг горючего}}$,
- коэффициентом избытка окислителя $\alpha_{ок}$, где $K_m = \alpha_{ок} K_m^{(0)}$.

При этом $K_m^{(0)} = \chi_m^{(0)} \frac{\mu_{ок}}{\mu_{гор}}$, $\frac{\text{кг окислителя}}{\text{кг горючего}}$, где $\chi_m^{(0)}$, $\frac{\text{моль окислителя}}{\text{моль горючего}}$ есть

мольный стехиометрический коэффициент, удовлетворяющий выражению

$$\chi_m^{(0)} = - \frac{\sum_{i=1}^n b_i^{(Fl)} \nu_i}{\sum_{i=1}^n b_i^{(Ox)} \nu_i} \text{ при определении: } \nu_i - \text{валентность химического элемента } X_i.$$

Известное значение K_m обеспечивает вычисление массовых долей горючего

$$g_{(Fl)} = \frac{1}{1 + k_m} \text{ и окислителя } g_{(Ox)} = k_m g_{(Fl)}. \text{ Известные значения удельных}$$

энтальпий h_k , $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$ и массовых долей g_k компонентов топлива обеспечивают

$$\text{вычисление удельной энтальпии топлива } h_T = \sum_{k=1}^K g_k h_k, \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}.$$

Любое индивидуальное вещество j характеризуется химической формулой $X_1^{(j)} b_1^{(j)} \dots X_m^{(j)} b_m^{(j)}$, и, как следствие, множеством формул химических элементов

$$X^{(j)} = \bigcup_{i=1}^m \{X_i^{(j)}\}, \text{ где } b_i^{(j)} - \text{количество грамм-атомов химического элемента } X_i^{(j)} \text{ в}$$

химической формуле вещества j , а также числом молей n_j , моль. Известные числа молей n_j позволяют вычислить массу вещества $m_j = n_j \mu_j$, кг.

Множеству химических элементов X , представленных в химической формуле условной молекулы термодинамической системы, однозначно сопоставляется множество B индивидуальных веществ, собственно и образующих в своем взаимодействии термодинамическую систему. При этом химической формуле каждого индивидуального вещества $j \in B$ сопоставляется вектор $\bar{a}_j = (a_{ij})^T$, где параметр a_{ij} , именуемый стехиометрическим коэффициентом, для

любых $i \in X$ и $j \in B$ удовлетворяет определению $a_{ij} = \begin{cases} 0, i \notin X^{(j)}, \\ b_i^{(j)}, i \in X^{(j)}, \end{cases}$ неравенству

$$\sum_{i \in X} a_{ij} \geq 1 \quad (6)$$

для любого $j \in B$ и отношению $\sum_{j \in B} a_{ij} \geq 1$ для любого $i \in X$. Итак,

- для химической формулы условной молекулы термодинамической системы при $i \in X$ справедлива формула

$$b_i = \sum_{j \in B} a_{ij} n_j, \quad (7)$$

- для термодинамической системы корректно соотношение

$$m_T = \sum_{j \in B} \mu_j n_j.$$

Известное число молей вещества $j \in B$ обеспечивает вычисление таких его характеристик, как

- массовая доля $z_j \in [0,1]$, где $z_j = \frac{\mu_j n_j}{m_T}$ или

$$z_j = \frac{\mu_j n_j}{1}, \quad (8)$$

- мольная доля $x_j \in [0,1]$, где

$$x_j = \frac{n_j}{\sum_{k \in B} n_k}. \quad (9)$$

Принимается, что граница замкнутого подпространства Ω является зарытой, то есть для любого $i \in X$ справедливо отношение $b_i = const$, и, как следствие, $m_T = const$.

Любое материальное тело определяется как однородная смесь веществ или фаза, что корректно в силу положения о присутствии свойства линейной связности подпространства, занимаемого материальным телом. Далее принимается, что любая материальная субстанция находится в равновесном состоянии. Следовательно, термодинамическая система как совокупность равновесно сосуществующих равновесных фаз также является равновесной материальной субстанцией, описываемой совокупностью интенсивных (например, температура T , давление p) и экстенсивных (например, объем V) параметров, в свою очередь распределяющихся на зависимые и независимые переменные.

Физическое существование одного моля любого индивидуального вещества $j \in B$ в реальном физическом пространстве проявляется, в частности, в изменении таких параметров, как молярная энтальпия $H_j^{(0)}(T)$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$, молярная энтропия $S_j^{(0)}(T)$, $\frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$, молярная теплоемкость $Cp_j^{(0)}(T)$, $\frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$ при $p = \text{const}$, которые представляют свойства так называемого “чистого” вещества и для которых в стандартном состоянии, то есть при давлении в одну атмосферу, то есть при $p_{\text{атм}} = 101325 \text{ Па}$, справедливы формулы

$$H_j^{(0)}(T) = \Delta H_{j,f,T_j}^0 + \int_{T_j}^{\bar{T}_j} Cp_j^{(0)}(T) dT, \quad (10)$$

$$S_j^{(0)}(T) = S_j^{(0)}(T_j) + \int_{T_j}^{\bar{T}_j} \frac{Cp_j^{(0)}(T)}{T} dT, \quad (11)$$

где $\Delta H_{j,f,T_j}^0$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$ - молярная теплота образования, а $S_j^{(0)}(T_j)$, $\frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$ - молярная энтропия вещества $j \in B$ при температуре T_j . Промежуток $[T_j, \bar{T}_j]$, где $\bar{T}_j > T_j > 0$, рассматривается как интервал существования вещества $j \in B$, для которого справедливы выражения

$$Cp_j^{(0)}(T) = \frac{dH_j^{(0)}(T)}{dT}, \quad (12)$$

$$Cp_j^{(0)}(T) = T \frac{dS_j^{(0)}(T)}{dT}. \quad (13)$$

Температурный интервал $[T_j, \bar{T}_j]$, где $j \in B$, рассматривается как диапазон инвариантности структур молекул и форм взаимодействия атомов и молекул. Уменьшение размеров и массы индивидуального вещества до неприемлемо малой величины рассматривается как исчезновение или распад соответствующего индивидуального вещества, увеличение размеров и массы индивидуального вещества до приемлемо малой величины представляется как образование

соответствующего индивидуального вещества.

Итак, термодинамическая система характеризуется интервалом температур $[\underline{T}, \bar{T}]$ возможного существования в реальном физическом пространстве при определении $\underline{T} = \min_{j \in B} \underline{T}_j$, $\bar{T} = \min_{j \in B} \bar{T}_j$, где $\underline{T} > 0$ и $\bar{T} > \underline{T}$. Более того, для термодинамической системы необходимо существует интервал возможного существования по давлениям $[\underline{p}, \bar{p}]$, где $\bar{p} > \underline{p} > 0$.

Все термодинамические функции $H_j^{(0)}(T)$, $S_j^{(0)}(T)$, $Cp_j^{(0)}(T)$, где $j \in B$, удовлетворяющие выражениям (10)-(13), непрерывны по множеству температур на интервале $[\underline{T}_j, \bar{T}_j]$, причем,

- функция $Cp_j^{(0)}(T)$ принимает не менее, чем положительные значения и, по крайней мере один раз, дифференцируема,
- функции $H_j^{(0)}(T)$, $S_j^{(0)}(T)$ являются возрастающими и, по крайней мере дважды, дифференцируемыми, причем, функция $S_j^{(0)}(T)$ принимает не менее, чем положительные значения для любого $T \in [\underline{T}_j, \bar{T}_j]$.

Известные значения функций $H_j^{(0)}(T)$, $S_j^{(0)}(T)$, $Cp_j^{(0)}(T)$, где $j \in B$, обеспечивают вычисление молярного химического потенциала для “чистого” вещества

$$\mu_j^{(0)}(T) = H_j^{(0)}(T) - TS_j^{(0)}(T), \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}, \quad (14)$$

где химический потенциал $\mu_j^{(0)}(T)$ также выступает как непрерывная функция, имеющая, как минимум, производную второго порядка.

Аксиоматически постулируется, что именно совокупность кривых $H_j^{(0)}(T)$, $S_j^{(0)}(T)$, $Cp_j^{(0)}(T)$ на интервале $[\underline{T}, \bar{T}]$ идентифицирует уникальность данного “чистого” вещества $j \in B$ при стандартном состоянии.

Множество индивидуальных веществ B разбивается на классы: $B_{(g)}$ - множество веществ в газообразном (газообразные вещества), $B_{(c)}$ - множество веществ в конденсируемом (конденсируемые вещества) состояниях. Множество веществ в конденсируемом состоянии, в свою очередь, разбивается на классы: $B_{(l)}$ - множество веществ в жидком (жидкие вещества), $B_{(s)}$ - множество веществ в твердом (твердые вещества) состояниях.

Каждое индивидуальное вещество из множества $B_{(g)}$ рассматривается как система чрезвычайно большого количества элемента k , который принадлежит либо множеству атомов A , либо множеству молекул M , то есть $k \in A \cup M$. Следовательно, множество веществ $B_{(g)}$ эквивалентно множеству $A \cup M$.

Множество конденсируемых веществ $B_{(c)}$ разбивается на множества Γ_k , вещества каждого из которых образованы некоторым элементом k из множества $A \cup M$, где $A' \subseteq A_{(g)}$, $M' \subseteq M_{(g)}$ и $A_{(g)} \cup M_{(g)} = B_{(g)}$. Множество веществ Γ_k в различных фазовых или полиморфных состояниях именуется как конденсируемое или конденсирующееся вещество, а каждый элемент множества Γ_k далее рассматривается как отдельное конденсируемое или конденсирующееся вещество.

В большинстве случаев для любого множества Γ_k , где $k \in A \cup M$, во множестве $B_{(g)}$ существует вещество j , которое образовано тем же элементом k . В случае отсутствия подобного элемента во множестве $B_{(g)}$ принимается, что элемент $k \in A \cup M$ образует газообразное вещество j условно, то есть для данного условного существующего вещества $j \in B_{(g)}$ справедливо соотношение $n_j = 0$. Множество газообразных веществ k , для каждого из которых существует множество Γ_k , далее обозначается в виде $B_{(g)}^{(\Gamma)}$, где $B_{(g)}^{(\Gamma)} \subseteq B_{(g)}$. Введенная классификация обуславливает структуризацию множества $A_{(g)}$ на классы $A_{(g)}^{(0)}$, $A_{(g)}^{(\Gamma)}$ и множества $M_{(g)}$ на классы $M_{(g)}^{(0)}$, $M_{(g)}^{(\Gamma)}$.

Очевидно, что множество $\{\Gamma_k \mid k \in A \cup M'\}$ эквивалентно множеству веществ $B_{(g)}^{(\Gamma)}$, которое в свою очередь эквивалентно множеству $A \cup M'$. При этом принимается

- любое вещество из множества $B_{(g)}^{(\Gamma)}$ именуется как соответствующее газообразное вещество,
- множество веществ Γ_j , где $j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$, описывается такими параметрами, как
 - число молей конденсирующегося вещества $n_j^{(\Gamma)}$, где

$$n_j^{(\Gamma)} = \sum_{k \in \Gamma_j} n_k, \quad (15)$$

- интервал температурного существования конденсирующегося вещества $[\underline{T}_j^{(\Gamma)}, \bar{T}_j^{(\Gamma)}]$, где

$$\underline{T}_j^{(\Gamma)} = \min_{k \in \Gamma_j} \underline{T}_k, \quad (16)$$

$$\bar{T}_j^{(\Gamma)} = \max_{k \in \Gamma_j} \bar{T}_k. \quad (17)$$

Причем, интервал $[\underline{T}_j^{(\Gamma)}, \bar{T}_j^{(\Gamma)}]$ температурного существования конденсирующегося вещества, соответствующего множеству Γ_j , и интервал температурного существования газообразного вещества $[\underline{T}_j, \bar{T}_j]$, где $j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$, удовлетворяют включению $[\underline{T}_j, \bar{T}_j] \supseteq [\underline{T}_j^{(\Gamma)}, \bar{T}_j^{(\Gamma)}]$.

Температурные промежутки существования веществ любого множества Γ_j упорядочиваются в виде $[\underline{T}_{k_1}, \bar{T}_{k_1}] \leq [\underline{T}_{k_2}, \bar{T}_{k_2}] \leq \dots \leq [\underline{T}_{k_j}, \bar{T}_{k_j}]$, где вещества k_i, k_{i+1} при $i=1, \dots, j$ именуются как соседние. Для любых соседних веществ k_i, k_{i+1} , где $i=2, \dots, j-1$, отношение $[\underline{T}_{k_i}, \bar{T}_{k_i}] \leq [\underline{T}_{k_{i+1}}, \bar{T}_{k_{i+1}}]$ определяется свойством: для любой температуры $T_{k_i} \in [\underline{T}_{k_i}, \bar{T}_{k_i})$ и любой температуры $T_{k_{i+1}} \in (\underline{T}_{k_{i+1}}, \bar{T}_{k_{i+1}}]$

справедливо неравенство $T_{k_i} < T_{k_{i+1}}$, где $\bar{T}_{k_i} = \underline{T}_{k_{i+1}}$. Таким образом, каждое из множеств Γ_j , где $j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$, упорядочено, то есть представляется в виде $\dots < k < k + 1 < \dots$, где порядок $k < k + 1$ идентифицируется отношением $\bar{T}_k \leq \underline{T}_{k+1}$.

Применительно к понятию условного существования далее вводятся ограничения

- в термодинамической системе отсутствуют условно существующие атомарные вещества,
- для любого газообразного вещества условность существования может быть определена не шире, чем для температур, находящихся правее верхней границы температурного интервала существования,
- для любого конденсированного вещества условность существования может быть определена
 - как для температур, находящихся правее верхней границы температурного интервала существования,
 - так и для температур, находящихся левее нижней границы температурного интервала существования,
- химическая формула условной молекулы термодинамической системы в обязательном порядке включает формулу, по крайней мере одного, атома, не принадлежащего множеству A' ,
- для любого конденсированного атомарного вещества соответствующее газообразное вещество не является условно существующим.

Для любого газообразного вещества определена возможность участия в химических реакциях. В соответствии с принятыми соглашениями реакции возможного распада или образования веществ $j \in B_{(g)}$ представляются в терминологии атомарных веществ и имеют вид

$$n_j \Leftrightarrow \sum_{i \in X} a_{ij} n_i. \quad (18)$$

Таким образом, если принять, что ни одно газообразное вещество не участвует в какой-либо химической реакции, то получается, что для любого вещества $j \in B_{(g)}$

число молей n_j постоянно. В этом случае, как известно, термодинамическая система определяется как замороженная. Однако при этом не исключается возможность вариации чисел молей n_k конденсированных веществ, где $k \in B_{(c)}$, в силу реализации фазовых переходов при условии инвариантности чисел молей $n_j^{(\Gamma)}$, где $j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$.

Множество веществ в газообразном состоянии разбивается на классы - преобладающие и не преобладающие вещества. Индивидуальное вещество является преобладающим веществом, если

- оно принадлежит множеству атомарных веществ или представляется как образованное элементами из множества $A \cup M'$,
- обнаружено, что при некоторых давлениях и температурах его молярная доля x_j удовлетворяет условию: $x_j > \varepsilon_x$, где ε_x есть некоторое приемлемое число.

Любое газообразное вещество $j \in B_{(g)}$ подчиняется некоторому уравнению состояния. Далее, если не определено иное, принимается, что вещество удовлетворяет уравнению состояния идеального газа в виде

$$p_j V = R_0 T n_j, \quad (19)$$

где $R_0 = 8,31441, \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$ есть универсальная газовая постоянная.

Принимается, что все вещества в газообразном состоянии образуют идеальный раствор, то есть образуют одну газообразную фазу, для которой справедливо уравнение состояния идеального газа в форме

$$pV = R_0 TN. \quad (20)$$

Это обуславливает, с одной стороны, справедливость закона Рауля, согласно которому для парциального давления любого вещества $j \in B_{(g)}$ справедливо соотношение $p_j = p x_j$, и в соответствии с законом Дальтона $\sum_{j \in B_{(g)}} p_j = p$

корректность уравнения нормировки

$$\sum_{j \in B_{(g)}} x_j = 1, \quad (21)$$

и, как следствие,

$$\sum_{j \in B_{(g)}} n_j = N, \quad (22)$$

где N , моль есть суммарное число молей веществ газовой фазы. С другой стороны, известные физико-химические законы смешения веществ газовой фазы определяют справедливость утверждения о создании эффекта смешения, проявляющегося в свойствах веществ, а именно, для любого вещества $j \in B_{(g)}$

- формальное выражение описания молярной энтропии (11) приобретает вид

$$S_j(p, T, \bar{n}) = S_j(p, T) - R_0 \ln x_j, \quad (23)$$

где

$$S_j(p, T) = S_j^{(0)}(T) - R_0 \ln \bar{p} \quad (24)$$

и $\bar{p} = \frac{p}{p_{\text{атм}}}$,

- соотношение (14) определения молярного химического потенциала с учетом (23) преобразуется к форме

$$\mu_j(p, T, \bar{n}) = \mu_j(p, T) + R_0 T \ln x_j, \quad (25)$$

где

$$\mu_j(p, T) = H_j^{(0)}(T) - T S_j(p, T) \quad (26)$$

или

$$\mu_j(p, T) = \mu_j^{(0)}(T) + T R_0 \ln \bar{p}, \quad (27)$$

Причем формула (27) достаточно просто выводится из (25) при учете (26) и (24).

Для описания свойств веществ далее будут применяться так называемые приведенные параметры, а именно:

- приведенная энтальпия

$$\bar{H}_j(T) = H_j^{(0)}(T) / T R_0, \quad (28)$$

- приведенная энтропия

$$\bar{S}_j(p, T, \bar{n}) = -\frac{S_j(p, T, \bar{n})}{R_0}, \quad (29)$$

для которой справедливо представление

$$\bar{S}_j(p, T, \bar{n}) = \bar{S}_j(p, T) + \ln x_j, \quad (30)$$

где

$$\bar{S}_j(p, T) = -\frac{S_j(p, T)}{R_0}, \quad (31)$$

причем соотношения (30), (31) получаются из (29) при учете (23),

- приведенный химический потенциал

$$\bar{\mu}_j(p, T, \bar{n}) = \frac{\mu_j(p, T, \bar{n})}{TR_0}, \quad (32)$$

для которого корректно выражение

$$\bar{\mu}_j(p, T, \bar{n}) = \bar{\mu}_j(p, T) + \ln x_j, \quad (33)$$

где

$$\bar{\mu}_j(p, T) = \frac{\mu_j(p, T)}{TR_0} \quad (34)$$

и соотношения (33), (34) получаются из (32) при учете (23).

Известно, что, если при данной температуре T для некоторого вещества $j \in B_{(g)}$ определена справедливость отношения $T \in [\underline{T}_j, \bar{T}_j]$, то принимается, что число молей n_j этого вещества удовлетворяет условию $n_j > 0$. Следовательно, суммарное число молей подчиняется неравенству $N \geq \varepsilon_N > 0$, то есть газовая фаза всегда присутствует в системе, что подтверждается известным положением: применительно к ракетным двигателям газовая фаза всегда присутствует в приемлемом для термодинамики количестве.

Все вещества множества $B_{(c)}$ рассматриваются как отдельные конденсируемые или конденсирующиеся материальные субстанции. Если при этом для данного вещества $k \in B_{(c)}$ справедливо неравенство $n_k > 0$, то k

рассматривается как отдельное конденсированное вещество. В этом случае постулируется, что множество Γ_j , где $j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$ и $k \in \Gamma_j$, есть конденсированное вещество. Каждое отдельное конденсированное вещество есть конденсированная фаза (жидкая или твердая), удовлетворяющая условию - суммарный объем всех конденсированных фаз занимает существенно меньшую часть объема системы, чем газовая фаза.

Пусть обнаружено, что при некоторой температуре T в некотором множестве Γ_j , где $j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$, существуют два отдельных конденсированных вещества k и $k+1$. Подобное состояние множества Γ_j возможно тогда и только тогда, когда выполнено условие $T = \bar{T}_k = \underline{T}_{k+1}$, то есть температура T выступает границей интервалов существования. В этом случае температура T определяется как температура фазового или полиморфного перехода и принимается, что химические потенциалы веществ удовлетворяют системе

$$\bar{\mu}_j(p, T, \bar{n}) = \bar{\mu}_k(T), \quad k \in \Gamma_j, \quad j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad (35)$$

то есть химические потенциалы веществ множества Γ_j , где $j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$, равны как химическому потенциалу соответствующего газообразного вещества j , так и между собой, где

$$\bar{\mu}_k(T) = \frac{\mu_k(T)}{TR_0}, \quad k \in \Gamma_j. \quad (36)$$

Формула (36) следует из применения общего представления (32) для любой субстанции из множества $B_{(c)}$. Далее принимается, что любая из температур фазового или полиморфного переходов имеет уникальное для данной термодинамической системы значение.

Из представления b_i (7) выводится $\sum_{i \in X} b_i = \sum_{j \in B} n_j \sum_{i \in X} a_{ij}$, что при учете (6)

приводит к неравенству $\sum_{i \in X} b_i \geq \sum_{j \in B} n_j$, то есть, суммарное число молей N веществ

газовой фазы ограничено, то есть удовлетворяет неравенству $N \leq \sum_{i \in X} b_i$. Из (7), а

также из

$$x_k = \frac{n_k}{\sum_{j \in B_{(g)}} n_j}, \quad (37)$$

где $k \in B_{(g)}$, являющегося следствием (9) при определении: x_k есть мольная доля вещества k в газовой фазе, следует, что состав термодинамической системы необходимо удовлетворяет уравнениям сохранения вещества

$$N \sum_{j \in B_{(g)}} a_{ij} x_j + \sum_{j \in B_{(c)}} a_{ij} n_j = b_i, i \in X. \quad (38)$$

Таким образом, состав веществ термодинамической системы есть точка замкнутого и ограниченного подпространства

$$\mathfrak{X} = \{ \bar{n} \mid \bar{n} = (N, \dots, x_j, \dots, n_k, \dots), x_j \in [0, 1], j \in B_{(g)}, n_k \in [0, \bar{n}], k \in B_{(c)}, N \in [\varepsilon_N, \bar{N}] \}$$

многомерного евклидово пространства. Множество веществ B эквивалентно упорядоченному множеству векторов $\{ \bar{a}_j \mid j \in B \}$ матрицы стехиометрических коэффициентов (\bar{a}_j) , характеризующейся возможной линейной зависимостью или равенством, по крайней мере двух, векторов $\bar{a}_{j_1}, \bar{a}_{j_2}$ при $j_1 \neq j_2$. Если для данной точки $\bar{n} \in \mathfrak{X}$ определено, что существует хотя бы одно конденсированное вещество, то принимается, что точка \bar{n} определяет гетерогенную, иначе - гомогенную термодинамическую систему.

Известно, что для равновесной термодинамической системы справедливы уравнения закона действующих масс вида

$$\ln K_{x,j}(p, T, \bar{n}) = \ln x_j - \sum_{i \in A_{(g)}} a_{ij} \ln x_i, \quad j \in B_{(g)},$$

где $\ln K_{x,j}(p, T, \bar{n}) = -\bar{\mu}_j(p, T, \bar{n}) + \sum_{i \in A_{(g)}} a_{ij} \bar{\mu}_i(p, T, \bar{n})$, соответствующие реакциям

распада и образования веществ (18), то есть для координат точки $\bar{n} \in \mathfrak{X}$ справедлива система уравнений

$$-\bar{\mu}_j(p, T, \bar{n}) + \sum_{i \in A_{(g)}} a_{ij} \bar{\mu}_i(p, T, \bar{n}) = \ln x_j - \sum_{i \in A_{(g)}} a_{ij} \ln x_i, \quad j \in B_{(g)},$$

или

$$\bar{\mu}_j(p, T, \bar{n}) - \sum_{i \in A_{(g)}} a_{ij} \bar{\mu}_i(p, T, \bar{n}) = 0, \quad j \in B_{(g)}. \quad (39)$$

Для равновесного состояния термодинамической системы при данных давлении p и температуры T характерно наличие ограничения на величину мольной доли любого вещества из множества $B_{(g)}^{(\Gamma)}$. Пусть во множестве $B_{(g)}^{(\Gamma)}$ выделено некоторое вещество j , а во множестве Γ_j выделено отдельное конденсируемое вещество k , для которого справедливо условие $T \in [T_k, \bar{T}_k]$, тогда выполняются отношения

- если $n_j^{(\Gamma)} = 0$, то

$$\ln x_j \leq \tau_{jk}(p, T, \bar{n}), \quad (40)$$

- если $n_k > 0$, то

$$\ln x_j = \tau_{jk}(p, T, \bar{n}), \quad (41)$$

где

$$\tau_{jk}(p, T, \bar{n}) = \bar{\mu}_k(T) - \bar{\mu}_j(p, T, \bar{n}). \quad (42)$$

Принимается: если для термодинамической системы известны исходный массовый состав веществ и значения X_0, Y_0 двух независимых параметров, то термодинамическая система определяется как находящаяся в равновесном состоянии $X_0, Y_0 = const$. Для любых значений независимых переменных справедливо правило фаз Гиббса, то есть [5]: для того, чтобы термодинамическая система имела две степени свободы, необходимо выполнение неравенства

$$\sum_{j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}} \sum_{\substack{k \in \Gamma_j \\ n_k > 0}} 1 \leq |X| - 1. \quad (43)$$

Пусть каким-либо способом во множестве \mathfrak{N} выделена точка \bar{n} , представляющая равновесный состав многокомпонентной смеси веществ при данных давлении p_0 и температуре T_0 . Тогда координаты точки \bar{n} и значения давления и температуры представляются фундаментом вычисления множества

термодинамических характеристик системы, таких, например, как массовые доли отдельных конденсированных веществ (8), плотность ρ (3), молярная масса многокомпонентной смеси веществ

$$\mu(p, T, \bar{n}) = \frac{m_T}{N}, \frac{\text{кг}}{\text{моль}}, \quad (44)$$

удельная газовая постоянная

$$R(p, T, \bar{n}) = 10^{-3} \frac{R_0}{\mu(p, T, \bar{n})}, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}, \quad (45)$$

выведенных из ранее представленных формальных определений с помощью учета (20), где N удовлетворяет (22).

В качестве независимых переменных X , Y нередко используются термодинамические функции - энтальпия H , энтропия S , энергия Гиббса G и другие параметры. Каждый термодинамический потенциал φ является экстенсивным параметром, для которого справедливо формальное выражение $\varphi = \sum_{k \in B} n_k \varphi_k$, где φ_k - молярная составляющая функция [123], что приводит к следующим формальным определениям функций

- энтальпия

$$H(p, T, \bar{n}) = N \sum_{j \in B(g)} x_j H_j(T) + \sum_{j \in B(c)} n_j H_j(T), \text{ Дж}, \quad (46)$$

- приведенная энтальпия

$$\bar{H}(p, T, \bar{n}) = N \sum_{j \in B(g)} x_j \bar{H}_j(T) + \sum_{j \in B(c)} n_j \bar{H}_j(T), \text{ моль}, \quad (47)$$

- удельная энтальпия

$$h(p, T, \bar{n}) = 10^{-3} \frac{H(p, T, \bar{n})}{m_T}, \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}, \quad (48)$$

- энтропия

$$S(p, T, \bar{n}) = N \sum_{j \in B(g)} x_j S_j(p, T, \bar{n}) + \sum_{j \in B(c)} n_j S_j(T), \frac{\text{Дж}}{\text{К}}, \quad (49)$$

- приведенная энтропия

$$\bar{S}(p, T, \bar{n}) = N \sum_{j \in B(g)} x_j \bar{S}_j(p, T, \bar{n}) + \sum_{j \in B(c)} n_j \bar{S}_j(T), \frac{\text{МОЛЬ}}{\text{К}}, \quad (50)$$

– удельная энтропия

$$s(p, T, \bar{n}) = 10^{-3} \frac{S(p, T, \bar{n})}{m_T}, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}, \quad (51)$$

• энергия Гиббса

$$G(p, T, \bar{n}) = N \sum_{j \in B(g)} x_j G_j(p, T, \bar{n}) + \sum_{j \in B(c)} n_j G_j(T), \text{ Дж}, \quad (52)$$

– приведенная энергия Гиббса

$$\bar{G}(p, T, \bar{n}) = N \sum_{j \in B(g)} x_j \bar{G}_j(p, T, \bar{n}) + \sum_{j \in B(c)} n_j \bar{G}_j(T), \text{ моль}, \quad (53)$$

где параметры G_j и μ_j , а также приведенные параметры \bar{G}_j и $\bar{\mu}_j$ рассматриваются как синонимы, а для x_j , где $j \in B(g)$, справедливо (37).

Для любой термодинамической системы определена возможность участия в равновесном процессе перехода из одного равновесного состояния в другое в результате, например, осуществления последовательности химических реакций, фазовых или полиморфных переходов. Реализация любого равновесного процесса удовлетворяет фундаментальным законам термодинамики, описываемым в обобщенной форме в виде [123]: $dH - Vdp = TdS - dQ'$, где некомпенсированная теплота Клаузиуса dQ' принимает положительные значения, откуда выводится

- равновесное состояние $p_0, H_0 = const$ термодинамической системы достижимо при наибольшей энтропии S ,
- равновесное состояние $p_0, S_0 = const$ термодинамической системы достижимо при наименьшей энтальпии H ,
- равновесное состояние $p_0, T_0 = const$ термодинамической системы достижимо при наименьшей энергии Гиббса G .

С другой стороны, переход из одного равновесного состояния в другое равновесное состояние производится в результате некоторого воздействия,

которое обуславливает возникновение неравновесного процесса, описываемого системой дифференциальных уравнений, например химической кинетики, для которой справедливо положение о постоянстве составов множеств X , B и значений множества параметров состава $\{b_i\}$, где $i \in X$. Но отсюда выводится, что для любой точки $\bar{n}^{(*)}$ - решения системы дифференциальных уравнений, полученной любым из методов, справедливо отношение $\bar{n}^{(*)} \in \mathfrak{N}$. Следовательно, решение системы дифференциальных уравнений есть точка множества \mathfrak{N} , которая есть одно из решений системы уравнений (21), (38).

Классические математические модели равновесных состояний представляются следующими экстремальными задачами.

1. Пусть термодинамическая система находится под давлением p_0 и обладает энтальпией H_0 . Тогда температура $T^{(*)}$ и точка $\bar{n}^{(*)} \in \mathfrak{N}$, соответствующие равновесному состоянию $p_0, H_0 = const$ системы, выступают решением экстремальной задачи

$$S(p_0, T^{(*)}, \bar{n}^{(*)}) = \max_{T \in [T, \bar{T}], \bar{n} \in \mathfrak{N}} S(p_0, T, \bar{n}) \quad (54)$$

при справедливости для любых T и $\bar{n} \in \mathfrak{N}$ системы уравнений (21), (38) и уравнения

$$H(p_0, T, \bar{n}) = H_0. \quad (55)$$

2. Пусть термодинамическая система находится под давлением p_0 и обладает энтропией S_0 . Тогда температура $T^{(*)}$ и точка $\bar{n}^{(*)} \in \mathfrak{N}$, соответствующие равновесному состоянию $p_0, S_0 = const$ системы, выступают решением экстремальной задачи

$$H(p_0, T^{(*)}, \bar{n}^{(*)}) = \min_{T \in [T, \bar{T}], \bar{n} \in \mathfrak{N}} H(p_0, T, \bar{n}) \quad (56)$$

при справедливости для любых T и $\bar{n} \in \mathfrak{N}$ системы уравнений (21), (38) и уравнения

$$S(p_0, T, \bar{n}) = S_0. \quad (57)$$

3. Пусть термодинамическая система находится под давлением p_0 и при температуре T_0 . Тогда точка $\bar{n}^{(*)} \in \aleph$, соответствующая равновесному состоянию $p_0, T_0 = const$ системы, является решением экстремальной задачи

$$G(p_0, T_0, \bar{n}^{(*)}) = \min_{n \in \aleph} G(p_0, T_0, \bar{n}) \quad (58)$$

при справедливости для любого $\bar{n} \in \aleph$ системы уравнений (21), (38).

Известные значения параметров состава и термодинамических функций позволяют вычислить такие дифференциальные характеристики, как

- изобарный коэффициент расширения $\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \left(\frac{1}{K} \right)$, то есть

$$\alpha_p(p, T, \bar{n}) = \frac{1}{V} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{V(p, T + \varepsilon, \bar{n}^{(\varepsilon)}) - V(p, T, \bar{n})}{\varepsilon}, \quad (59)$$

- изотермический коэффициент сжатия $\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \left(\frac{1}{\text{Па}} \right)$, то есть

$$\beta_T(p, T, \bar{n}) = -\frac{1}{V} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{V(p + \varepsilon, T, \bar{n}^{(\varepsilon)}) - V(p, T, \bar{n})}{\varepsilon}, \quad (60)$$

- теплоемкость $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ при $p = const$, то есть

$$C_p(p, T, \bar{n}) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{H(p, T + \varepsilon, \bar{n}^{(\varepsilon)}) - H(p, T, \bar{n})}{\varepsilon}, \quad (61)$$

или удельная теплоемкость при $p = const$

$$c_p(p, T, \bar{n}) = 10^{-3} \frac{C_p(p, T, \bar{n})}{m_T}, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}, \quad (62)$$

- теплоемкость $C_{p_f} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ при $p = const$ замороженной смеси,

то есть

$$C_{p_f}(p, T, \bar{n}) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{H(p, T + \varepsilon, \bar{n}^{(\varepsilon)}) - H(p, T, \bar{n})}{\varepsilon}, \quad (63)$$

или удельная теплоемкость при $p = const$ замороженной смеси

$$c_{p_f}(p, T, \bar{n}) = 10^{-3} \frac{C_{p_f}(p, T, \bar{n})}{m_T}, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}, \quad (64)$$

- теплоемкость $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$, $\frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ при $V = const$, то есть

$$C_v(V, T, \bar{n}) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{U(V, T + \varepsilon, \bar{n}^{(\varepsilon)}) - U(V, T, \bar{n})}{\varepsilon}, \quad (65)$$

или удельная теплоемкость при $V = const$

$$c_v(V, T, \bar{n}) = 10^{-3} \frac{C_v(V, T, \bar{n})}{m_T}, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}, \quad (66)$$

где для внутренней энергии U справедливо выражение $U = H - pV$,

- теплоемкость $C_{v_f} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$, $\frac{\text{Дж}}{\text{К}}$ при $V = const$ замороженной смеси,

то есть

$$C_{v_f}(V, T, \bar{n}) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{U(V, T + \varepsilon, \bar{n}^{(\varepsilon)}) - U(V, T, \bar{n})}{\varepsilon}, \quad (67)$$

или удельная теплоемкость при $V = const$ замороженной смеси

$$c_{v_f}(V, T, \bar{n}) = 10^{-3} \frac{C_{v_f}(V, T, \bar{n})}{m_T}, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}, \quad (68)$$

- коэффициент адиабаты

$$\chi = \frac{C_p}{C_v}, \quad (69)$$

- коэффициент адиабаты замороженной смеси

$$\chi_f = \frac{C_{p_f}}{C_{v_f}}, \quad (70)$$

- скорость звука $a = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S}$, $\frac{\text{м}}{\text{с}}$, то есть

$$a(p, T, \bar{n}) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sqrt{\frac{p(S, \rho + \varepsilon, \bar{n}^{(\varepsilon)}) - p(S, \rho, \bar{n})}{\varepsilon}}, \quad (71)$$

- скорость звука для замороженной смеси $a_f = \sqrt{\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S}$, $\frac{\text{м}}{\text{с}}$, то есть

$$a_f(p, T, \bar{n}) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \sqrt{\frac{p(S, \rho + \varepsilon, \bar{n}) - p(S, \rho, \bar{n})}{\varepsilon}}. \quad (72)$$

Пусть термодинамическая система находится в замороженном равновесном состоянии. В этом случае, математические модели равновесных состояний $p_0, H_0 = \text{const}$, $p_0, S_0 = \text{const}$, $p_0, T_0 = \text{const}$ сохраняют свои постановки в виде экстремальных задач, соответственно, формы (54)-(58).

Как отмечено в работах [5, 25], обоснованной формой уравнения состояния реального газа $j \in B_{(g)}$, незначительно отличающегося от идеального (19), имеющего температуру T и характеризующегося относительно невысоким давлением p , является формальное выражение $p v_j = R_0 T \left(1 + \frac{B_j}{v_j}\right)$, где v_j , $\frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$

есть молярный объем, а B_j , $\frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$ представляет второй вириальный коэффициент.

При этом показано [65], что при фиксированных параметрах Леннарда-Джонса σ_j , Å и $\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_j$, K функция $B_j(T)$ является строго выпуклой и удовлетворяет

неравенству $\frac{d^2 B_j(T)}{dT^2} < 0$, то есть имеет максимум, и притом единственный. В

качестве наиболее известной формулы для вычисления второго вириального коэффициента выступает выражение [79]: $B_j(T) = c_j B_j^{(*)} \left(T_j^{(*)}\right)$, где

$c_j = \frac{2}{3} 10^{-6} \pi \sigma_j^3 N_A$, $\frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$ и $N_A = 6,02214 \cdot 10^{23}$, $\frac{1}{\text{моль}}$, $T_j^{(*)} = T \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_j^{-1}$. Итак,

приведенный второй вириальный коэффициент $B_j^{(*)}(T_j^{(*)})$ имеет те же свойства, что и исходный коэффициент $B_j(T)$.

В работах [5, 130] также определено, что в качестве рациональной формы уравнения состояния реального газа для газовой фазы термодинамической системы, имеющей температуру T и характеризующейся относительно невысоким давлением p , выступает соотношение

$$pv = R_0T \left(1 + \frac{B}{v} \right), \quad (73)$$

где $v, \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$ есть молярный объем, а $B, \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$ - второй вириальный коэффициент.

Для второго вириального коэффициента $B(p, T, \bar{n})$ справедливо определение [5]

$$B(p, T, \bar{n}) = \sum_{i \in B_{(g)}} \sum_{j \in B_{(g)}} x_i x_j B_{ij}(T)$$

или

$$B(p, T, \bar{n}) = \sum_{i \in B_{(g)}} x_i B_i(p, T, \bar{n}), \quad (74)$$

где

$$B_i(p, T, \bar{n}) = \sum_{j \in B_{(g)}} x_j B_{ij}(T), \quad (75)$$

обеспечивающее, как указано в работе [130], возможности в разработке универсальных технологий расчетов. Коэффициенты $B_{ij}, \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}$, на которых, собственно, базируется уравнение состояния реального газа (73) и соотношения вычисления второго вириального коэффициента (74)-(75), определяют взаимодействие веществ $i, j \in B_{(g)}$ и представляются в виде [5, 79]

$$B_{ij}(T) = c_{ij} B_{ij}^{(*)}(T_{ij}^{(*)}). \quad (76)$$

При этом для (76) справедливы определения $T_{ij}^{(*)} = T \left(\frac{\varepsilon}{k} \right)_{ij}^{-1}$ и при $\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$ и

$$\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_{ij} = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_i \left(\frac{\varepsilon}{k}\right)_j} \quad \text{выражения} \quad c_{ij} = \frac{2}{3} 10^{-6} \pi \sigma_{ij}^3 N_A, \quad \frac{\text{м}^3}{\text{моль}}, \quad c_{ij} = 1,2612 \cdot 10^{-6} \sigma_{ij}^3.$$

Термодинамические функции термодинамической системы, газовая фаза которой удовлетворяет уравнению состояния реального газа, остаются экстенсивными и в соответствии с определениями (46)-(53) представляются в виде

- энтальпия

$$H^{(r)}(p, T, \bar{n}) = N \sum_{j \in B(g)} x_j H_j^{(r)}(T) + \sum_{j \in B(c)} n_j H_j(T), \quad (77)$$

или приведенная энтальпия

$$\bar{H}^{(r)}(p, T, \bar{n}) = N \sum_{j \in B(g)} x_j \bar{H}_j^{(r)}(p, T, \bar{n}) + \sum_{j \in B(c)} n_j \bar{H}_j(T), \quad (78)$$

- энтропия

$$S^{(r)}(p, T, \bar{n}) = N \sum_{j \in B(g)} x_j S_j^{(r)}(p, T, \bar{n}) + \sum_{j \in B(c)} n_j S_j(T), \quad (79)$$

или приведенная энтропия

$$\bar{S}^{(r)}(p, T, \bar{n}) = N \sum_{j \in B(g)} x_j \bar{S}_j^{(r)}(p, T, \bar{n}) + \sum_{j \in B(c)} n_j \bar{S}_j(T), \quad (80)$$

- энергия Гиббса

$$G^{(r)}(p, T, \bar{n}) = N \sum_{j \in B(g)} x_j G_j^{(r)}(p, T, \bar{n}) + \sum_{j \in B(c)} n_j G_j(T), \quad (81)$$

или приведенная энергия Гиббса

$$\bar{G}^{(r)}(p, T, \bar{n}) = N \sum_{j \in B(g)} x_j \bar{G}_j^{(r)}(p, T, \bar{n}) + \sum_{j \in B(c)} n_j \bar{G}_j(T), \quad (82)$$

где параметры $G_j^{(r)}$ и $\mu_j^{(r)}$, а также приведенные параметры $\bar{G}_j^{(r)}$ и $\bar{\mu}_j^{(r)}$ есть синонимы.

Как известно, для молярного парциального объема вещества $j \in B(g)$ справедлива формула

$$v_j^{(r)} = \left(\frac{\partial \mu_j^{(r)}(p, T, \bar{n})}{\partial p} \right)_{T, \bar{n}}. \quad (83)$$

Интегрирование выражения (83) приводит к соотношению

$$\mu_j^{(r)}(p, T, \bar{n}) - \mu_j^{(r)}(p_0, T, \bar{n}) = \int_{p_0}^p v_j^{(r)}(p, T, \bar{n}) dp.$$

Известно [123], что при существенном снижении давления p_0 химический потенциал $\mu_j^{(r)}(p_0, T, \bar{n})$ газа, удовлетворяющего уравнению состояния реального газа, становится равным химическому потенциалу идеального газа $\mu_j(p_0, T, \bar{n})$, то есть справедливо соотношение

$$\mu_j^{(r)}(p, T, \bar{n}) - \lim_{p_0 \rightarrow 0} \mu_j(p_0, T, \bar{n}) = \lim_{p_0 \rightarrow 0} \int_{p_0}^p v_j^{(r)}(p, T, \bar{n}) dp. \quad (84)$$

И, более того, интегрирование (83) при условии, что рассматривается идеальный газ, приводит к формуле

$$\mu_j(p, T, \bar{n}) - \lim_{p_0 \rightarrow 0} \mu_j(p_0, T, \bar{n}) = \lim_{p_0 \rightarrow 0} \int_{p_0}^p v_j(p, T, \bar{n}) dp. \quad (85)$$

Вычитая из уравнения (84) уравнение (85), несложно вывести формальное выражение

$$\mu_j^{(r)}(p, T, \bar{n}) - \mu_j(p, T, \bar{n}) = \lim_{p_0 \rightarrow 0} \int_{p_0}^p v_j^{(r)}(p, T, \bar{n}) dp - \lim_{p_0 \rightarrow 0} \int_{p_0}^p v_j(p, T, \bar{n}) dp$$

или

$$\mu_j^{(r)}(p, T, \bar{n}) = \mu_j(p, T, \bar{n}) - \int_0^p [v_j(p, T, \bar{n}) - v_j^{(r)}(p, T, \bar{n})] dp,$$

что при определении $\alpha_j(p, T, \bar{n}) = v_j(p, T, \bar{n}) - v_j^{(r)}(p, T, \bar{n})$ [5] преобразуется к соотношению

$$\mu_j^{(r)}(p, T, \bar{n}) = \mu_j(p, T, \bar{n}) - \int_0^p \alpha_j(p, T, \bar{n}) dp, \quad (86)$$

где по мнению авторов работы [5] справедливо выражение

$$\alpha_j(p, T, \bar{n}) = B(p, T, \bar{n}) - 2B_j(p, T, \bar{n}). \quad (87)$$

Таким образом, с учетом выражений (81)-(82) для энергии Гиббса получается

$$G^{(r)}(p, T, \bar{n}) = G(p, T, \bar{n}) - N \sum_{j \in B(g)} x_j \int_0^p \alpha_j(p, T, \bar{n}) dp \quad (88)$$

или, соответственно,

$$\bar{G}^{(r)}(p, T, \bar{n}) = \bar{G}(p, T, \bar{n}) - \frac{N \sum_{j \in B(g)} x_j \int_0^p \alpha_j(p, T, \bar{n}) dp}{TR_0} \quad (89)$$

при учете (32). Использование известных соотношений [5]

$$S_j^{(r)}(p, T, \bar{n}) = - \left(\frac{\partial \mu_j^{(r)}(p, T, \bar{n})}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}}, \quad S_j(p, T, \bar{n}) = - \left(\frac{\partial \mu_j(p, T, \bar{n})}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}},$$

а также формального выражения (86) обеспечивают построение формулы

$$S_j^{(r)}(p, T, \bar{n}) = S_j(p, T, \bar{n}) + \int_0^p \left(\frac{\partial \alpha_j(p, T, \bar{n})}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}} dp. \quad (90)$$

Следовательно, с учетом выражений (79)-(80) для энтропии (90) выводится

$$S^{(r)}(p, T, \bar{n}) = S(p, T, \bar{n}) + N \sum_{j \in B(g)} x_j \int_0^p \left(\frac{\partial \alpha_j(p, T, \bar{n})}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}} dp \quad (91)$$

и, соответственно,

$$\bar{S}^{(r)}(p, T, \bar{n}) = \bar{S}(p, T, \bar{n}) - \frac{N \sum_{j \in B(g)} x_j \int_0^p \left(\frac{\partial \alpha_j(p, T, \bar{n})}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}} dp}{R_0} \quad (92)$$

при учете (29). Известные положения термодинамики, а также (26) определяют

$$H_j(p, T, \bar{n}) = \mu_j(p, T, \bar{n}) + TS_j(p, T, \bar{n}), \quad (93)$$

$$H_j^{(r)}(p, T, \bar{n}) = \mu_j^{(r)}(p, T, \bar{n}) + TS_j^{(r)}(p, T, \bar{n}). \quad (94)$$

Из (93)-(94) получается

$$H_j^{(r)}(p, T, \bar{n}) = H_j(T) + \int_0^p \left\{ T \left(\frac{\partial \alpha_j(p, T, \bar{n})}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}} - \alpha_j(p, T, \bar{n}) \right\} dp. \quad (95)$$

Следовательно, при учете определений (77)-(78) для энтальпии (95) можно определить

$$H^{(r)}(p, T, \bar{n}) = H(p, T, \bar{n}) + N \sum_{j \in B_{(g)}} x_j \int_0^p \left\{ T \left(\frac{\partial \alpha_j(p, T, \bar{n})}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}} - \alpha_j(p, T, \bar{n}) \right\} dp \quad (96)$$

и, соответственно,

$$\bar{H}^{(r)}(p, T, \bar{n}) = \bar{H}(p, T, \bar{n}) + \frac{N \sum_{j \in B_{(g)}} x_j \int_0^p \left\{ T \left(\frac{\partial \alpha_j(p, T, \bar{n})}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}} - \alpha_j(p, T, \bar{n}) \right\} dp}{TR_0} \quad (97)$$

при учете (28).

В соответствии с известными и описанными ранее положениями термодинамики [25, 123] математические модели определения равновесного состояния термодинамической системы при учете для газовой фазы уравнения состояния реального газа, описываются экстремальными задачами, аналогичными (54)-(58) при дополнительном рассмотрении таких, например, утверждений, как

- закон действующих масс

$$\bar{\mu}_j^{(r)}(p, T, \bar{n}) - \sum_{i \in A_{(g)}} a_{ij} \bar{\mu}_i^{(r)}(p, T, \bar{n}) = 0, \quad j \in B_{(g)}, \quad (98)$$

где выражение (98) подобно (39),

- закон равенства химических потенциалов фаз

$$\bar{\mu}_j^{(r)}(p, T, \bar{n}) = \bar{\mu}_k(T), \quad k \in \Gamma_j, \quad j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad (99)$$

где отношение (99) аналогично (35),

- правило взаимосвязи фаз по аналогии с (40)-(41)

– если $n_j^{(\Gamma)} = 0$, где $j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$, то $\ln x_j \leq \tau_{jk}^{(r)}(p, T, \bar{n})$,

– если существует $k \in \Gamma_j$ такое, что $n_k > 0$, то $\ln x_j = \tau_{jk}^{(r)}(p, T, \bar{n})$,

и где по аналогии с (42) $\tau_{jk}^{(r)}(p, T, \bar{n}) = \bar{\mu}_k(T) - \bar{\mu}_j^{(r)}(p, T, \bar{n})$, $T \in [\underline{T}_k, \bar{T}_k]$ и

$k \in \Gamma_j$ при $j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$,

- правило фаз Гиббса (43).

Анализ дифференциальных характеристик составляют соотношения, аналогичные формальным определениям (59)-(72).

Преобразование тепловой энергии многокомпонентной смеси веществ, полученной в результате сгорания топлива в камере сгорания, в кинетическую энергию потока реализуется в сопле. При этом принимается [3, 5]

- для процесса горения в изобарной камере сгорания справедливы ограничения, описанные во введении,
- на выходе из камеры сгорания многокомпонентная смесь реагирующих веществ находится в равновесном состоянии,
- скорость потока - многокомпонентной смеси реагирующих веществ чрезвычайно мала, и, как следствие в точке торможения на входе в сопло равна нулю.

Обычно определяется, что давление p_0 и температура T_0 в точке торможения на входе в сопло равны, соответственно, давлению и температуре на выходе из камеры сгорания, а для удельной энтальпии смеси h_0 справедливо отношение $h_0 = h_T$. При этом во входном сечении сопла ЖРД многокомпонентная смесь реагирующих веществ находится в равновесном состоянии $p_0, h_0 = const$, математическая модель которого представляется экстремальной задачей (54)-(55), (21), (38).

В качестве наиболее распространенного сопла камеры ЖРД выступает осесимметричное сопло Лавалья, имеющее сужающуюся и расширяющуюся части, граница между которыми, характеризующаяся отношением $w_* = a_*$, именуется как минимальное или критическое сечение. Для процесса течения в сопле определяется справедливость описанных во введении ограничений, что обуславливает справедливость для любого сечения сопла выражения $s_a = s_0$ и, как следствие, $s_* = s_0$. Для равновесного процесса течения многокомпонентной смеси веществ в сопле корректны, в частности, такие специальные характеристики, как

- присутствие (реагирующая смесь) или отсутствие (замороженная смесь) химических реакций,
- справедливость уравнения состояния идеального газа или уравнения состояния реального газа.

В большинстве случаев для любого сечения сопла камеры ЖРД определяется, что многокомпонентная смесь реагирующих веществ находится в равновесном состоянии $p_a, s_0 = const$, математическая модель которого представляется экстремальной задачей (56)-(57), (21), (38).

Нередко сечение сопла камеры ЖРД задается газодинамическими характеристиками, например, числом Маха M_a , геометрической степенью расширения \bar{F}_a . Пусть для параметра ψ_a справедлива принадлежность $\psi_a \in \{p_a, T_a, \varepsilon_a, M_a, \bar{F}_a\}$. Тогда, если ψ_a отличен от p_a , ε_a или T_a , то термодинамический расчет параметров продуктов сгорания в сечении a основывается на решении системы уравнений

$$\psi(p_a, T_a) = \psi^{(0)}, \quad (100)$$

$$s(p_a, T_a) = s_0, \quad (101)$$

относительно p_a или T_a .

Известные значения термодинамических характеристик обеспечивают определенность энергетических и газодинамических параметров, описываемых формальными выражениями

- для сечения сопла, отличного от входного: степень расширения по давлению ε_a (5), скорость потока w_a (4), удельная площадь сечения f_a

(2), число Маха $M_a = \frac{w_a}{a_a}$, где

$$M_a = \frac{w_a}{a_a}, \quad (102)$$

$$\text{коэффициент изоэнтропы } n_a = \frac{\ln \frac{p_0}{p_a}}{\ln \left(\frac{p_0 \mu_0}{T_0} \frac{T_a}{\mu_a p_a} \right)},$$

- для минимального сечения сопла: расходный комплекс $\beta_* = p_0 f_*$, $\left(\frac{\text{М}}{\text{с}} \right)$,
 - для выходного сечения сопла: геометрическая степень расширения \bar{F}_a ,
- где

$$\bar{F}_a = \frac{f_a}{f_*}, \quad (103)$$

удельный импульс в пустоте $I_{\text{уп}a}$ (1), тяговый комплекс в пустоте

$$K_{\text{тп}a} = \frac{I_{\text{уп}a}}{\beta_*}.$$

1.2. Математические свойства множеств, функций и задач математических моделей

Как указано ранее, состав термодинамической системы при определении $N^{(\max)} = \sum_{i \in X} b_i$ представляется точкой многомерного пространства

$$\mathfrak{X} = \{ \bar{n} | \bar{n} = (N, \dots, x_j, \dots, n_k, \dots) \},$$

где $x_j \in [0,1]$, $j \in B_{(g)}$, $n_k \in [0, n^{(\max)}]$, $k \in B_{(c)}$, $N \in [\varepsilon_N, N^{(\max)}]$.

Множество \mathfrak{X} является ограниченным, замкнутым и в силу принадлежности конечномерному метрическому пространству полным, то есть любая последовательность $\left\{ \bar{n}^{(l)} \right\}_{l=1,2,\dots}$ является фундаментальной и сходится, причем

однозначно, к некоторой точке $\bar{n}^{(0)} \in \aleph$ [39, 64, 73, 80].

Современные компьютерные технологии характеризуются дискретностью и ограниченностью в смысле представления чисел и выполнения вычислений в разумные сроки. А потому очевидна справедливость определения с приемлемой для термодинамики (то есть термодинамического расчета состояний и процессов макромира) точностью условной эквивалентности интервалов $[0,1]$, $[\varepsilon_X, 1]$, где ε_X - некоторая компьютерная структура, представляющая наименьшее число. Отсюда выводится, что для любой точки \bar{n} множества \aleph и для любого вещества $j \in B_{(g)}$

- с одной стороны, с математической точки зрения всегда существует $\ln x_j$ в силу положительности $x_j \in [\varepsilon_X, 1]$,
- с другой стороны, для математического определения $x_j = \varepsilon_X$ с позиций компьютерных технологий справедливо отношение $x_j = 0$.

Пусть каждой точке $\bar{n} \in \aleph$ поставлена в соответствие точка \bar{q} , где $\bar{q} = (N, \dots, v_j, \dots, n_k, \dots)$, отличающаяся от точки \bar{n} только координатами для веществ $j \in B_{(g)}$, формируемыми в виде $v_j = Nx_j$. Тогда множество Q как совокупность точек \bar{q} и множество \aleph эквивалентны, то есть справедлива запись $\aleph \xrightarrow{\theta} Q$, где θ есть взаимно-однозначное отображение и для любого $\bar{n} \in \aleph$: $\bar{q} = \theta(\bar{n})$, а для любого $\bar{q} \in Q$: $\bar{n} = \theta^{-1}(\bar{q})$. Множеству Q присущи все свойства множества \aleph и, более того, оба множества Q и \aleph выпуклы и компактны [39, 64, 73, 80, 131].

Пусть $\aleph^{(0)}$ есть множество решений системы уравнений (21), (38), а множество $Q^{(0)}$ - множество решений системы уравнений

$$\sum_{j \in B_{(g)}} v_j - N = 0, \quad (104)$$

$$\sum_{j \in B(g)} a_{ij} v_j + \sum_{j \in B(c)} a_{ij} n_j = b_i, \quad i \in X, \quad (105)$$

во множестве точек Q , то есть $\mathfrak{N}^{(0)} \subseteq \mathfrak{N}$ и $Q^{(0)} \subseteq Q$. Очевидно, что система уравнений (21), (38) и система уравнений (104), (105) эквивалентны, а значит и множества $\mathfrak{N}^{(0)}$ и $Q^{(0)}$ эквивалентны, и существует взаимно-однозначное отображение $\mathfrak{N}^{(0)} \xrightarrow{\theta} Q^{(0)}$. Линейность системы уравнений (104), (105) обуславливает замкнутость и выпуклость множества $Q^{(0)}$ и, как следствие, его полноту и компактность.

Далее принимается, если не оговорено иное, что газовая фаза многокомпонентной смеси удовлетворяет свойствам идеальности.

Как следует из описания математических моделей, для любого индивидуального вещества $j \in B$ в стандартном состоянии при температуре $T \in [\underline{T}_j, \bar{T}_j]$ справедливы оценки $\underline{H} \leq H_j^{(0)}(T) \leq \bar{H}$, $\underline{S} \leq S_j^{(0)}(T) \leq \bar{S}$, $\underline{Cp} \leq Cp_j^{(0)}(T) \leq \bar{Cp}$, то есть в соответствии с (46)-(53) энтальпия, энтропия и энергия Гиббса термодинамической системы - ограниченные функции.

Пусть введено в рассмотрение множество $K = \{\bar{\xi} \mid \bar{\xi} = (p, T, \bar{n}), \bar{n} \in \mathfrak{N}\}$, где параметры p и T принадлежат соответствующим линейно-связным, ограниченным и замкнутым промежуткам существования, которые удовлетворяют условию: для каждого вещества $j \in B$ в любой точке интервала $T \in [\underline{T}, \bar{T}]$ определены термодинамические свойства. Очевидно, что множество K ограничено и замкнуто и, как следствие, является полным и компактным пространством.

Пусть для множества K определены отображения: $K \xrightarrow{H} X_H$, $K \xrightarrow{S} X_S$, где для любого $\bar{\xi} \in K$: $H(\bar{\xi}) \in X_H$ и $S(\bar{\xi}) \in X_S$, причем отображения представлены соотношениями

$$H(\bar{\xi}) = N \sum_{j \in B(g)} x_j H_j(T) + \sum_{k \in B(c)} n_k H_k(T),$$

$$S(\bar{\xi}) = N \sum_{j \in B_{(g)}} x_j S_j(p, T, \bar{n}) + \sum_{k \in B_{(c)}} n_k S_k(T).$$

Определенность, конечность и однозначность N , x_j и функций $x_j H_j(T)$, $x_j S_j(p, T, \bar{n})$ для любого $j \in B_{(g)}$, параметров n_k и функций $n_k H_k(T)$, $n_k S_k(T)$ для любого $k \in B_{(c)}$, обуславливают справедливость положения: отображения $H(\bar{\xi})$, $S(\bar{\xi})$ есть функции [39, 64, 73, 80, 131, 146-147].

Пусть во множестве K выделена некоторая сходящаяся последовательность $\left\{ \bar{\xi}^{(l)} \right\}_{l=1,2,\dots}$, для которой справедливы отношения $\bar{\xi}^{(l)} \in K$ для любого $l=1,2,\dots$

и $\lim_{l \rightarrow \infty} \bar{\xi}^{(l)} = \bar{\xi}^{(0)}$, где $\bar{\xi}^{(0)} \in K$. Тогда при представлениях $\bar{\xi}^{(l)} = \left(p^{(l)}, T^{(l)}, \bar{n}^{(l)} \right)$ и

$$\bar{\xi}^{(0)} = \left(p^{(0)}, T^{(0)}, \bar{n}^{(0)} \right) \quad \text{получается} \quad \lim_{l \rightarrow \infty} p^{(l)} = p^{(0)}, \quad \lim_{l \rightarrow \infty} T^{(l)} = T^{(0)},$$

$\lim_{l \rightarrow \infty} \bar{n}^{(l)} = \bar{n}^{(0)}$ [39, 64, 73, 80, 131, 146-147]. Из справедливости пределов:

$$\lim_{l \rightarrow \infty} \left[n_k^{(l)} H_k(T^{(l)}) \right] = n_k^{(0)} H_k(T^{(0)}),$$

$$\lim_{l \rightarrow \infty} \left[N^{(l)} x_j^{(l)} H_j(T^{(l)}) \right] = N^{(0)} x_j^{(0)} H_j(T^{(0)})$$

при $k \in B_{(c)}$ и при $j \in B_{(g)}$ следует $\lim_{l \rightarrow \infty} H\left(\bar{\xi}^{(l)}\right) = H\left(\bar{\xi}^{(0)}\right)$. Аналогично из

справедливости пределов:

- $\lim_{l \rightarrow \infty} \left[n_k^{(l)} S_k(T^{(l)}) \right] = n_k^{(0)} S_k(T^{(0)})$, где $k \in B_{(c)}$,

- $\lim_{l \rightarrow \infty} \left\{ N^{(l)} x_j^{(l)} S_j \left(p^{(l)}, T^{(l)}, x_j^{(l)} \right) \right\} = N^{(0)} \left[x_j^{(0)} S_j \left(p^{(0)}, T^{(0)}, x_j^{(0)} \right) \right]$, где

$$j \in B_{(g)},$$

выводится $\lim_{l \rightarrow \infty} S\left(\bar{\xi}^{(l)}\right) = S\left(\bar{\xi}^{(0)}\right)$. Следовательно, функции $H(\bar{\xi})$, $S(\bar{\xi})$

непрерывны на множестве K , то есть множества X_H , X_S замкнуты и ограничены, а функции $H(\bar{\xi})$, $S(\bar{\xi})$ на множестве K равномерно непрерывны и

достигают на этом множестве своих верхних и нижних границ [39, 64, 73, 80, 131].

Пусть введено в рассмотрение множество $Z = \{\bar{\zeta} \mid \bar{\zeta} = (p, T, \bar{q}), \bar{q} \in Q\}$, где интервалы существования $p \in [\underline{p}, \bar{p}]$, $T \in [\underline{T}, \bar{T}]$ удовлетворяют ранее описанным свойствам, и определены отображения

$$H(\bar{\zeta}) = \sum_{j \in B(g)} v_j H_j(T) + \sum_{k \in B(c)} n_k H_k(T),$$

$$S(\bar{\zeta}) = \sum_{j \in B(g)} v_j S_j(p, T, \bar{q}) + \sum_{k \in B(c)} n_k S_k(T),$$

где $S_j(p, T, \bar{q}) = S_j(p, T) - R_0 [\ln v_j - \ln N]$. Очевидно, что множества K и Z эквивалентны и для любой точки $\bar{\zeta} = (p, T, \bar{q}) \in Z$, где $\bar{q} = \theta(\bar{n})$ при $\bar{n} \in \aleph$, справедливы равенства $H(\bar{\zeta}) = H(\bar{\xi})$ и $S(\bar{\zeta}) = S(\bar{\xi})$, и наоборот [39, 64, 73, 80, 131]. Следовательно, отображения $H(\bar{\zeta})$, $S(\bar{\zeta})$ есть функции, имеющие на множестве Z такие же свойства, как и функции $H(\bar{\xi})$, $S(\bar{\xi})$ на множестве K . Итак, для любых фиксированных p и T функции $H(p, T, \bar{q})$, $S(p, T, \bar{q})$ непрерывны на множестве Q , а значит и на множестве $Q^{(0)}$, и достигают на каждом из них своих наибольших и наименьших значений.

В любой точке множества Q функция $H(p, T, \bar{q})$ дифференцируема по Фреше. Действительно, пусть во множестве Q выделены точки $\bar{q}, \bar{q} + \bar{\Delta} \in Q$, где $\bar{\Delta} = (N, \dots, \Delta_j^{(v)}, \dots, \Delta_k, \dots)$, $j \in B(g)$, $k \in B(c)$. Тогда в соответствии с определением (21) получается

$$\begin{aligned} \Delta H(p, T, \bar{q}) &= H(p, T, \bar{q} + \bar{\Delta}) - H(p, T, \bar{q}) = \sum_{j \in B(g)} (v_j + \Delta_j^{(v)}) H_j(T) + \\ &+ \sum_{k \in B(c)} (n_k + \Delta_k) H_k(T) - \sum_{j \in B(g)} v_j H_j(T) - \sum_{k \in B(c)} n_k H_k(T) = \\ &= \sum_{j \in B(g)} \Delta_j^{(v)} H_j(T) + \sum_{k \in B(c)} \Delta_k H_k(T), \end{aligned}$$

то есть $\Delta H(p, T, \bar{q}) = \langle \bar{\Delta}, \text{grad} H(p, T, \bar{q}) \rangle$, где для градиента $\text{grad} H(p, T, \bar{q})$ справедливы определения $\left(\frac{\partial H(p, T, \bar{q})}{\partial N} \right) = 0$, $\left(\frac{\partial H(p, T, \bar{q})}{\partial v_j} \right) = H_j(T)$, $j \in B_{(g)}$, $\left(\frac{\partial H(p, T, \bar{q})}{\partial n_k} \right) = H_k(T)$, $k \in B_{(c)}$. Определенность, конечность и однозначность частных производных подтверждает дифференцируемость по Фреше функции $H(p, T, \bar{q})$ на множестве Q при постоянных p, T [117]. С другой стороны, независимость частных производных от координат точки $\bar{q} \in Q$ приводит к выводу о линейности и выпуклости функции $H(p, T, \bar{q})$ на множестве Q [39, 64, 73, 80, 131]. При этом справедливо формальное выражение

$$\left\langle \text{grad} H(p, T, \bar{q}), \bar{q} - \bar{q}^{(0)} \right\rangle = H(p, T, \bar{q}) - H(p, T, \bar{q}^{(0)}) \quad (106)$$

для любых $\bar{q}^{(0)}, \bar{q} \in Q$, причем, $\text{grad} \bar{H}(p, T, \bar{q}) = \frac{\text{grad} H(p, T, \bar{q})}{TR_0}$.

Функция $S(p, T, \bar{q})$ также дифференцируема по Фреше на множестве Q . Действительно, пусть во множестве Q выделены точки $\bar{q}, \bar{q} + \bar{\Delta} \in Q$, где $\bar{\Delta} = (N, \dots, \Delta_j^{(v)}, \dots, \Delta_k, \dots)$, $j \in B_{(g)}$, $k \in B_{(c)}$. Тогда в соответствии с определением (49) выводится

$$\begin{aligned} \Delta S(p, T, \bar{q}) &= S(p, T, \bar{q} + \bar{\Delta}) - S(p, T, \bar{q}) = \sum_{j \in B_{(g)}} (v_j + \Delta_j^{(v)}) \left\{ S_j(p, T) - \right. \\ &\left. - R_0 \left[\ln(v_j + \Delta_j^{(v)}) - \ln(N + \Delta_N) \right] \right\} + \sum_{k \in B_{(c)}} (n_k + \Delta_k) S_k(T) - \sum_{j \in B_{(g)}} v_j \left\{ S_j(p, T) - \right. \\ &\left. - R_0 \left[\ln v_j - \ln N \right] \right\} - \sum_{k \in B_{(c)}} n_k S_k(T) = \sum_{k \in B_{(c)}} \Delta_k S_k(T) + \sum_{j \in B_{(g)}} \Delta_j^{(v)} S_j(p, T) + \\ &+ R_0 \left[(N + \Delta_N) \ln(N + \Delta_N) - N \ln N \right] - R_0 \sum_{j \in B_{(g)}} \left[(v_j + \Delta_j^{(v)}) \ln(v_j + \Delta_j^{(v)}) - v_j \ln v_j \right] \end{aligned}$$

Для любого $j \in B_{(g)}$ во множестве Q справедливы выводы [80]

$$\ln(v_j + \Delta_j^{(v)}) = \ln v_j + \Delta_j^{(v)} \frac{1 + \beta_v}{v_j}, \quad \ln(N + \Delta_N) = \ln N + \Delta_N \frac{1 + \delta_N}{N},$$

где $\beta_v \xrightarrow{\|\bar{\Delta}\| \rightarrow 0} 0$, $\delta_N \xrightarrow{\|\bar{\Delta}\| \rightarrow 0} 0$. Отсюда

$$\begin{aligned} (v_j + \Delta_j^{(v)}) \ln(v_j + \Delta_j^{(v)}) - v_j \ln v_j &= v_j \left[\ln(v_j + \Delta_j^{(v)}) - \ln v_j \right] + \Delta_j^{(v)} \ln(v_j + \Delta_j^{(v)}) = \\ &= \Delta_j^{(v)} (1 + \beta_v) + \Delta_j^{(v)} \ln v_j + o(\Delta_j^{(v)}) = \Delta_j^{(v)} [1 + \ln v_j] + o(\Delta_j^{(v)}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (N + \Delta_N) \ln(N + \Delta_N) - N \ln N &= N [\ln(N + \Delta_N) - \ln N] + \Delta_N \ln(N + \Delta_N) = \\ &= \Delta_N (1 + \delta_N) + \Delta_N \ln N + o(\Delta_N) = \Delta_N [1 + \ln N] + o(\Delta_N). \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\Delta S(p, T, \bar{q}) = \sum_{k \in B(c)} \Delta_k S_k(T) + R_0 \Delta_N + \omega(\bar{q}, \bar{\Delta}) + \sum_{j \in B(g)} \Delta_j^{(v)} \{S_j(p, T, \bar{q}) - R_0\},$$

где $\omega(\bar{q}, \bar{\Delta}) \xrightarrow{\|\bar{\Delta}\| \rightarrow 0} 0$. Следовательно, $\Delta S(p, T, \bar{q}) = \langle \bar{\Delta}, \text{grad } S(p, T, \bar{q}) \rangle + \omega(\bar{q}, \bar{\Delta})$, где для

градиента $\text{grad } S(p, T, \bar{q})$ определено: $\left(\frac{\partial S(p, T, \bar{q})}{\partial N} \right) = R_0$, $\left(\frac{\partial S(p, T, \bar{q})}{\partial n_k} \right) = S_k(T)$ для

любого $k \in B(c)$, $\left(\frac{\partial S(p, T, \bar{q})}{\partial v_j} \right) = S_j(p, T, \bar{q}) - R_0$ для любого $j \in B(g)$, причем

$\text{grad } \bar{S}(p, T, \bar{q}) = -\frac{\text{grad } S(p, T, \bar{q})}{R_0}$. Определенность, конечность и однозначность

частных производных подтверждает дифференцируемость по Фреше функции $S(p, T, \bar{q})$ на множестве Q при постоянных p, T [117].

В процессе исследования дифференцируемости энтропии обнаружены следующие закономерности

$$\langle \text{grad } S(p, T, \bar{q}), \bar{q} \rangle = S(p, T, \bar{q}) \quad (107)$$

$$S(p, T, \bar{q}) = S_{(L)}(p, T, \bar{q}) + \psi_S(p, T, \bar{q}), \quad (108)$$

где $S_{(L)}(p, T, \bar{q}) = \sum_{j \in B(g)} v_j S_j(p, T) + \sum_{k \in B(c)} n_k S_k(T)$ - линейная функция, для которой

$$\left\langle \text{grad } S_{(L)}(p, T, \bar{q}), \bar{q} - \bar{q}^{(0)} \right\rangle = S_{(L)}(p, T, \bar{q}) - S_{(L)}(p, T, \bar{q}^{(0)}) \quad (109)$$

и

$$\psi_S(p, T, \bar{q}) = -R_0 \sum_{j \in B(g)} v_j [\ln v_j - \ln N], \quad (110)$$

является нелинейной. Е.И.Катиным и М.М.Китайным [70] показано, что функция

$$f(\bar{r}) = \sum_{i=1}^n r_i \left(\alpha \ln \frac{r_j}{\sum_{k=1}^n r_k} + \beta \right) \text{ при } \bar{r} = (r_1, \dots, r_n), \alpha > 0, \beta \geq 0 \text{ и } r_j \geq \varepsilon_r > 0, \text{ выпукла.}$$

Следовательно, функции $S(p, T, \bar{q})$, $\psi_S(p, T, \bar{q})$ также вогнуты на множестве Q .

Конечность, однозначность и определенность значений функций $H(p, T, \bar{q})$, $S(p, T, \bar{q})$ на множестве Q обуславливают существование таких конечных положительных π_H , π_S , что для каждой из функций справедливо правило Липшица в виде $\|\Delta H(p, T, \bar{q}^{(1)})\| \leq \pi_H \|\Delta \bar{q}^{(1)}\|$ и $\|\Delta S(p, T, \bar{q}^{(1)})\| \leq \pi_S \|\Delta \bar{q}^{(1)}\|$, где при $\Delta \bar{q}^{(1)} = \bar{q}^{(1)} - \bar{q}^{(2)}$ для любых $\bar{q}^{(1)}, \bar{q}^{(2)} \in Q$ справедливы выражения

$$\Delta H(p, T, \bar{q}^{(1)}) = H(p, T, \bar{q}^{(1)}) - H(p, T, \bar{q}^{(2)}),$$

$$\Delta S(p, T, \bar{q}^{(1)}) = S(p, T, \bar{q}^{(1)}) - S(p, T, \bar{q}^{(2)}).$$

Из эквивалентности множеств Q и \mathfrak{K} , а также равенства значений функций H и S в соответствующих точках эквивалентных множеств $Q^{(0)}$ и $\mathfrak{K}^{(0)}$ при постоянстве p, T выводится

$$\max_{\bar{n} \in \mathfrak{K}^{(0)}} H(p, T, \bar{n}) = \max_{\bar{q} \in Q^{(0)}} H(p, T, \bar{q}), \quad \max_{\bar{n} \in \mathfrak{K}^{(0)}} S(p, T, \bar{n}) = \max_{\bar{q} \in Q^{(0)}} S(p, T, \bar{q}),$$

$$\min_{\bar{n} \in \mathfrak{K}^{(0)}} H(p, T, \bar{n}) = \min_{\bar{q} \in Q^{(0)}} H(p, T, \bar{q}), \quad \min_{\bar{n} \in \mathfrak{K}^{(0)}} S(p, T, \bar{n}) = \min_{\bar{q} \in Q^{(0)}} S(p, T, \bar{q}).$$

Пусть для множества K определено отображение $K \rightarrow X_G$, где для любого

$\bar{\xi} \in K$: $G(\bar{\xi}) \in X_G$ при $G(\bar{\xi}) = H(\bar{\xi}) - TS(\bar{\xi})$. Тогда из свойств функций $H(\bar{\xi})$,

$S(\bar{\xi})$ выводится, что $G(\bar{\xi})$ есть равномерно непрерывная на множестве K функция, достигающая на K своих наибольшего и наименьшего значений [39, 64, 73, 80, 131].

Для любой точки $\bar{\zeta} = (p, T, \bar{q}) \in Z$, где $\bar{q} = \theta(\bar{n})$ при $\bar{n} \in \aleph$, выполняется отношение $G(\bar{\zeta}) = G(\bar{\xi})$, и наоборот. Функция $G(\bar{\zeta})$ сохраняет на множестве Z свойства, присущие ей на множестве K , а именно, функция $G(p, T, \bar{q})$ непрерывна на множестве Q и, как следствие, непрерывна и на множестве $Q^{(0)} \subseteq Q$ и достигает на множестве $Q^{(0)}$ своих наибольшего и наименьшего значений.

Функция G дифференцируема по Фреше на множестве Q , причем для градиента $\text{grad}G(p, T, \bar{q})$ определено: $\left(\frac{\partial G(p, T, \bar{q})}{\partial N}\right) = -TR_0$, $\left(\frac{\partial G(p, T, \bar{q})}{\partial n_k}\right) = G_k(T)$

для любого $k \in B_{(c)}$, $\left(\frac{\partial G(p, T, \bar{q})}{\partial v_j}\right) = G_j(p, T, \bar{q}) + TR_0$ для любого $j \in B_{(g)}$, причем

$$\text{grad}\bar{G}(p, T, \bar{q}) = \frac{\text{grad}G(p, T, \bar{q})}{TR_0}, \text{ при этом}$$

$$\langle \text{grad}G(p, T, \bar{q}), \bar{q} \rangle = G(p, T, \bar{q}). \quad (111)$$

Для функции $G(p, T, \bar{q})$ существует такое конечное положительное π_G , что для любых $\bar{q}^{(1)}, \bar{q}^{(2)} \in Q$ справедливо правило Липшица

$$\|\Delta G(p, T, \bar{q}^{(1)})\| \leq \pi_G \|\Delta \bar{q}^{(1)}\|, \text{ где } \Delta G(p, T, \bar{q}^{(1)}) = G(p, T, \bar{q}^{(1)}) - G(p, T, \bar{q}^{(2)}).$$

Как следует из описания, классические математические модели (54)-(58) фундаментально представляются экстремальными задачами вида

$$\min_{\bar{n} \in \aleph^{(0)}} \bar{G}(p_0, T_0, \bar{n}), \quad (112)$$

$$\min_{T \in [T, \bar{T}], \bar{n} \in \aleph^{(0)}} \bar{S}(p_0, T, \bar{n}) \quad (113)$$

при справедливости (55) для любого $\bar{n} \in \aleph^{(0)}$,

$$\min_{T \in [\underline{T}, \bar{T}], \bar{n} \in \mathfrak{N}^{(0)}} H(p_0, T, \bar{n}) \quad (114)$$

при справедливости (57) для любого $\bar{n} \in \mathfrak{N}^{(0)}$.

Обоснованная ранее однозначность функций H , S , G на эквивалентных, соответственно, множествах $Q^{(0)}$, Q и $\mathfrak{N}^{(0)}$, \mathfrak{N} обуславливает эквивалентность задач (112)-(114), задачам

- для равновесного состояния $p_0, T_0 = const$

$$\min_{\bar{q} \in Q^{(0)}} \bar{G}(p_0, T_0, \bar{q}), \quad (115)$$

- для равновесного состояния $p_0, H_0 = const$

$$\min_{T \in [\underline{T}, \bar{T}], q \in Q_{H_0}} \bar{S}(p_0, T, \bar{q}), \quad (116)$$

- для равновесного состояния $p_0, S_0 = const$

$$\min_{T \in [\underline{T}, \bar{T}], q \in Q_{S_0}} H(p_0, T, \bar{q}), \quad (117)$$

где $Q_{H_0} = \{\bar{q} \mid \bar{q} \in Q^{(0)}, H(p, T, \bar{q}) = H_0\}$, $Q_{S_0} = \{\bar{q} \mid \bar{q} \in Q^{(0)}, \bar{S}(p, T, \bar{q}) = \bar{S}_0\}$ и

$$\bar{S}_0 = -\frac{S_0}{R_0}.$$

Конкретизация задачи (115) приводит к формуле (далее тексты p_0, T_0 для простоты записи заменены на тексты p, T)

$$\min_{q \in Q} \bar{G}(p, T, \bar{q}) \quad (118)$$

при ограничениях (104)-(105). В силу выпуклости функции $G(p, T, \bar{q})$ и линейности системы уравнений (104)-(105) на множестве Q задача (118) относится ко множеству задач выпуклого программирования. Она имеет решение, если система уравнений (104)-(105) разрешима.

Задача решения системы уравнений (104)-(105) относится ко множеству задач линейного программирования. Очевидно, что, если множество $B_{(c)}$ пусто или для любого множества Γ_l конденсируемых веществ соответствующее

газообразное вещество $l \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$ не является условно существующим, то система уравнений (104)-(105) для любых p, T всегда разрешима. Но тогда в соответствии с теоремой Дюгема [123] получается, что, если термодинамическая система является гомогенной, то ее равновесное состояние полностью определяется параметрами p и T , то есть исходная задача разрешима.

Принимается, что точка $\bar{q}^{(*)} \in Q^{(0)}$ есть решение задачи (118), если для любой точки $\bar{q} \in Q^{(0)}$ справедлива оценка [20]

$$\left\langle \text{grad} \bar{G}(p, T, \bar{q}^{(*)}), \bar{q} - \bar{q}^{(*)} \right\rangle \geq -\varepsilon_G, \quad (119)$$

следующая из (111), где ε_G - положительно, достаточно малое, приемлемое по точности для энергии Гиббса, число.

Конкретизация задачи (116) с учетом описанных свойств энтропии приводит к постановке в форме

$$\min_{T \in [T, T]} \bar{S}(p, T, \bar{q}^{(*)}), \quad (120)$$

где точка минимума $\bar{q}^{(*)} \in Q_{H_0}$ обеспечивает минимум

$$\min_{q \in Q_{H_0}} \bar{S}(p, T, \bar{q}) \quad (121)$$

Задача (120)-(121) характеризуется специальными свойствами, например, для любого фиксированного T задача (121) относится ко множеству задач выпуклого программирования. Более того, пусть $\bar{\xi}^{(*)} \in K_p^{(H)}$, где

$K_p^{(H_0)} = \{ \bar{\xi} \mid \bar{\xi} = (T, \bar{q}), \bar{q} \in Q_{H_0} \}$, есть точка минимума задачи (120)-(121). Тогда

- начиная с окрестности $\Omega_{\varepsilon_1} \left(\bar{\xi}^{(*)} \right)$, где ε_1 - радиус окрестности, $\Omega_{\varepsilon_1} \left(\bar{\xi}^{(*)} \right) \subset K_p^{(H_0)}$ и функция $H(\bar{\xi})$ с приемлемой точностью представляется линейной формой, задача (120)-(121) относится ко множеству задач выпуклого программирования,

- начиная с окрестности $\Omega_{\varepsilon_2}(\bar{\xi}^{(*)})$, где $\varepsilon_2 \ll \varepsilon_1$, $\Omega_{\varepsilon_2}(\bar{\xi}^{(*)}) \subset K_p^{(H_0)}$ и где функция $S(\bar{\xi})$ с приемлемой точностью представляется линейной формой, задача (120)-(121) определяется как задача линейного программирования.

Задача (121) имеет решение для некоторого T , если заданное H_0 удовлетворяет оценке

$$H^{(\min)}(p, T) \leq H_0 \leq H^{(\max)}(p, T), \quad (122)$$

где

$$H^{(\min)}(p, T) = \min_{\bar{q} \in Q^{(0)}} H(p, T, \bar{q}) \quad (123)$$

$$H^{(\max)}(p, T) = \max_{\bar{q} \in Q^{(0)}} H(p, T, \bar{q}). \quad (124)$$

Каждая из задач (123), (124) относится ко множеству задач линейного программирования и имеет решение, если множество $Q^{(0)}$ не пусто. Итак, если оценка (122) справедлива, то множество Q_{H_0} не пусто, и, как следствие, задача (121) имеет решение. Однако, если в силу определенных причин оценка (122) затруднительна, то справедливо определить, что задача (120)-(121) имеет решение, если справедлива оценка

$$H^{(\min)}(p, \underline{T}) \leq H_0 \leq H^{(\max)}(p, \bar{T}), \quad (125)$$

где \underline{T} , \bar{T} есть, соответственно, левая и правая границы интервала температурного существования термодинамической системы в целом.

Принимается, что точка $\bar{q}^{(*)} \in Q_{H_0}$ есть решение задачи (121) при некотором T , если справедливо неравенство [20]

$$\left\langle \text{grad } \bar{S}(p, T, \bar{q}^{(*)}), \bar{q} - \bar{q}^{(*)} \right\rangle \geq -\varepsilon_S, \quad (126)$$

следующая из (107), где ε_S - положительное, достаточно малое, приемлемое по точности для энтропии число.

Задача (120) относится ко множеству экстремальных задач для функции

одного переменного и имеет решение, если обнаружено, по крайней мере одно, T , для которого задача (121) имеет решение. При этом для любой точки $\bar{\xi} \in \Omega_{\varepsilon_1}(\bar{\xi}^{(*)})$ необходимо выполняется неравенство

$$\left\langle \text{grad } \bar{S}(p, \bar{\xi}^{(*)}), \bar{\xi} - \bar{\xi}^{(*)} \right\rangle \geq -\varepsilon_S. \quad (127)$$

Несложно по аналогии с [4, 92] показать, что решение $T^{(*)}$ задачи

$$H(p, T, \bar{q}^{(*)}) = H_0, \quad (128)$$

относительно температуры T , где $\bar{q}^{(*)} \in Q$ есть решение задачи (118) минимизации энергии Гиббса, удовлетворяет задаче (120)-(121).

Действительно, пусть $\bar{\xi}^{(*)} \in K_p^{(H_0)}$ есть решение задачи (128). Тогда для любой точки $\bar{q} \in Q^{(0)}$ справедливо неравенство (119) или в соответствии с (106) и (111) неравенство $G(p, T^{(*)}, \bar{q}) \geq G(p, T^{(*)}, \bar{q}^{(*)}) - \varepsilon_G$, то есть неравенство

$$H(p, T^{(*)}, \bar{q}) - H(p, T^{(*)}, \bar{q}^{(*)}) + T^{(*)} \left\langle \text{grad } \bar{S}(p, T^{(*)}, \bar{q}^{(*)}), \bar{q} - \bar{q}^{(*)} \right\rangle \geq -\varepsilon_G.$$

Пусть во множестве $Q^{(0)}$ выделено подмножество Q_H . Тогда для любой точки $\bar{q} \in Q_H$ с точностью ε_H справедливо $H(p, T^{(*)}, \bar{q}) = H(p, T^{(*)}, \bar{q}^{(*)}) = H_0$ и, как следствие, при $T = T^{(*)}$ выполняется (126).

Пусть во множестве $K_p^{(H_0)}$ выделена окрестность $\Omega_{\varepsilon}(\bar{\xi}^{(*)})$ точки $\bar{\xi}^{(*)} = (T^{(*)}, \bar{q}^{(*)}) \in K_p^{(H)}$. Тогда для любой точки $\bar{\xi} \in \Omega_{\varepsilon}(\bar{\xi}^{(*)})$ в соответствии с (127) справедливо выражение

$$\begin{aligned} \left\langle \text{grad } \bar{S}(p, \bar{\xi}^{(*)}), \bar{\xi} - \bar{\xi}^{(*)} \right\rangle &= \left\{ \frac{\partial \bar{S}(p, T^{(*)}, \bar{q}^{(*)})}{\partial T} (T - T^{(*)}) \right\} + \\ &+ \left\langle \text{grad } \bar{S}(p, T^{(*)}, \bar{q}^{(*)}), \bar{q} - \bar{q}^{(*)} \right\rangle \geq -\varepsilon_S. \end{aligned}$$

Из рисунков 5-8, где представлены графики зависимости энтропии $S_{B_{(c)}^{(*)}}^{(\max)}$ со знаком минус или функции $S(p, T, \bar{q}^{(*)})$ со знаком минус при $\bar{q}^{(*)} \in Q_{H_0}$ от температуры, выводится, что каждая из кривых, соответствующая некоторому множеству $B_{(c)}^{(*)}$, выпукла. Следовательно, функция $\bar{S}(p, T, \bar{q}^{(*)})$, где $\bar{q}^{(*)} \in Q_{H_0}$, выпукла, то есть неравенство $\frac{\partial \bar{S}(p, T^{(*)}, \bar{q}^{(*)})}{\partial T} (T - T^{(*)}) \geq -\varepsilon_S^{(1)}$, где $\varepsilon_S^{(1)}$ - положительное, достаточно малое число, является верным, значит справедливо и (119), что и требовалось доказать.

Конкретизация задачи (117) с учетом рассмотренных свойств энтальпии обуславливает корректность представления постановки задачи в виде

$$\min_{T \in [\underline{T}, \bar{T}]} H(p, T, \bar{q}^{(*)}), \quad (129)$$

где $\bar{q}^{(*)} \in Q_{S_0}$ есть точка минимума задачи

$$\min_{q \in Q_{S_0}} H(p, T, \bar{q}). \quad (130)$$

В общем случае задача (129)-(130) относится ко множеству задач невыпуклого программирования, причем, для любого фиксированного T задача (130) имеет решение, если справедлива оценка

$$S^{(\min)}(p, T) \leq S_0 \leq S^{(\max)}(p, T), \quad (131)$$

где

$$S^{(\min)}(p, T) = \min_{\bar{q} \in Q^{(0)}} S(p, T, \bar{q}), \quad (132)$$

$$S^{(\max)}(p, T) = \max_{\bar{q} \in Q^{(0)}} S(p, T, \bar{q}). \quad (133)$$

Задача (133) относится ко множеству задач выпуклого программирования. Решение задачи (132) в общем случае для любого T проблематично, что обуславливает проблемы в применении оценки (131).

Несложно показать, что для введенной ранее функции $\psi_S(p, T, \bar{q})$ (108),

(110) во множестве точек $\bar{q} \in Q$ справедливо неравенство

$$0 \leq \psi_S(p, T, \bar{q}) \leq R_0 \frac{|B_{(g)}| \sum_{i \in X} b_i}{e}. \text{ Действительно, пусть } \zeta(p, T, \bar{q}) = N \sum_{j \in B_{(g)}} x_j \ln x_j,$$

тогда из того, что для любого $j \in B_{(g)}$ выполняется соотношение

$$-e^{-1} \leq x_j \ln x_j \leq 0, \text{ выводится оценка } -Ne^{-1}|B_{(g)}| \leq \zeta(p, T, \bar{q}) \leq 0 \text{ или}$$

$$0 \leq -\zeta(p, T, \bar{q}) \leq Ne^{-1}|B_{(g)}|, \text{ что при учете описанных ранее ограничений на}$$

параметр N позволяет определить $0 \leq -\zeta(p, T, \bar{q}) \leq \frac{|B_{(g)}| \sum_{i \in X} b_i}{e}$. Но тогда из

$$\psi_S(p, T, \bar{q}) = -R_0 \zeta(p, T, \bar{q}) \text{ выводится справедливость исходного утверждения.}$$

Следовательно, при обозначениях

$$\gamma_S = R_0 \frac{|B_{(g)}| \sum_{i \in X} b_i}{e}, \quad \underline{\gamma}_S(p, T) = \min_{\bar{q} \in Q^{(0)}} S_{(L)}(p, T, \bar{q}), \quad \bar{\gamma}_S(p, T) = \max_{\bar{q} \in Q^{(0)}} S_{(L)}(p, T, \bar{q})$$

и определении (108) выводится

$$\underline{\gamma}_S(p, T) \leq \underline{S}(p, T) < \underline{\gamma}_S(p, T) + \gamma_S, \quad \bar{\gamma}_S(p, T) < \bar{S}(p, T) < \bar{\gamma}_S(p, T) + \gamma_S.$$

Таким образом, если для некоторой температуры T справедливо отношение

$$S_0 \in [\underline{\gamma}_S(p, T), \underline{\gamma}_S(p, T) + \gamma_S] \cup [\bar{\gamma}_S(p, T), \bar{\gamma}_S(p, T) + \gamma_S], \quad (134)$$

то задача (130) имеет решение. Однако, если в силу определенных причин оценка (134) затруднительна, то корректно определить, что задача (129)-(130) возможно имеет решение, если справедлива оценка

$$S_0 \in [\underline{\gamma}_S(p, \underline{T}), \bar{\gamma}_S(p, \bar{T}) + \gamma_S]. \quad (135)$$

В силу большой общности оценка (135) гарантирует не более, чем возможность существования решения.

Пусть $\bar{\xi}^{(*)} \in K_p^{(S_0)}$, где $K_p^{(S_0)} = \{\bar{\xi} \mid \bar{\xi} = (T, \bar{q}), \bar{q} \in Q_{S_0}\}$, есть точка минимума задачи (129)-(130). Тогда

- начиная с окрестности $\Omega_{\varepsilon_1}(\bar{\xi}^{(*)})$, где ε_1 - радиус окрестности, $\Omega_{\varepsilon_1}(\bar{\xi}^{(*)}) \subset K_p^{(S_0)}$ и с приемлемой точностью: функция $S(\bar{\xi})$ представляется линейной формой, а функция $H(\bar{\xi})$ - выпуклой формой, задача (129)-(130) относится ко множеству задач выпуклого программирования,
- начиная с окрестности $\Omega_{\varepsilon_2}(\bar{\xi}^{(*)})$, где $\varepsilon_2 \ll \varepsilon_1$, $\Omega_{\varepsilon_2}(\bar{\xi}^{(*)}) \subset K_p^{(S_0)}$ и где функция $H(\bar{\xi})$ с приемлемой точностью представляется линейной формой, задача (129)-(130) определяется как задача линейного программирования.

Задача (129) относится ко множеству экстремальных задач для функции одного переменного и имеет решение, если обнаружено, по крайней мере одно, T , для которого задача (130) имеет решение. При этом для любой точки $\bar{\xi} \in \Omega_{\varepsilon}(\bar{\xi}^{(*)})$ необходимо выполняется неравенство [20]

$$\left\langle \text{grad } H(p, \bar{\xi}^{(*)}), \bar{\xi} - \bar{\xi}^{(*)} \right\rangle \geq -\varepsilon_H, \quad (136)$$

где ε_H - положительное, достаточно малое, приемлемое по точности для энтропии число.

Несложно по аналогии с [92] показать, что решение $T^{(*)}$ задачи

$$S(p, T, \bar{q}^{(*)}) = S_0, \quad (137)$$

относительно температуры T , где $\bar{q}^{(*)} \in Q^{(0)}$ есть решение задачи (118) минимизации энергии Гиббса, является точкой минимума задачи (129)-(130).

Действительно, пусть $\bar{\xi}^{(*)} \in K_p^{(S_0)}$ есть решение задачи (137). Тогда для любой точки $\bar{q} \in Q^{(0)}$ в соответствии с (106), (111) и (119) справедливо неравенство $G(p, T^{(*)}, \bar{q}) \geq G(p, T^{(*)}, \bar{q}^{(*)}) - \varepsilon_G$ или

$$H(p, T^{(*)}, \bar{q}) - T^{(*)} S(p, T^{(*)}, \bar{q}) \geq H(p, T^{(*)}, \bar{q}^{(*)}) - T^{(*)} S(p, T^{(*)}, \bar{q}^{(*)}) - \varepsilon_G.$$

Пусть во множестве $Q^{(0)}$ выделено подмножество Q_{S_0} , для каждой точки которого справедливо $S(p, T^{(*)}, \bar{q}) = S(p, T^{(*)}, \bar{q}^{(*)}) - \varepsilon_S$. Тогда для любой точки $\bar{q} \in Q_{S_0}$ выполняется $H(p, T^{(*)}, \bar{q}) - H(p, T^{(*)}, \bar{q}^{(*)}) \geq -\varepsilon_H$, откуда в соответствии со свойством (106) следует (136).

Пусть во множестве $K_p^{(S_0)}$ выделена достаточно малая окрестность $\Omega_\varepsilon(\bar{\xi}^{(*)})$ точки $\bar{\xi}^{(*)} \in K_p^{(S_0)}$. Тогда для любой точки $\bar{\xi} \in \Omega_\varepsilon(\bar{\xi}^{(*)})$ в соответствии с (136) справедливо выражение

$$\begin{aligned} \left\langle \text{grad} H(p, \bar{\xi}^{(*)}), \bar{\xi} - \bar{\xi}^{(*)} \right\rangle &= \left\{ \frac{\partial H(p, T^{(*)}, \bar{q}^{(*)})}{\partial T} (T - T^{(*)}) \right\} + \\ &+ \left\langle \text{grad} H(p, T^{(*)}, \bar{q}^{(*)}), \bar{q} - \bar{q}^{(*)} \right\rangle \geq -\varepsilon_H^{(1)}, \end{aligned}$$

где $\varepsilon_H^{(1)}$ достаточно малое число.

Из рисунков 9-12, где представлены графики зависимости отрицательного значения энтальпии $H_{B(c)^{(*)}}^{(\min)}$ или функции $H(p, T, \bar{q}^{(*)})$ при $\bar{q}^{(*)} \in Q_{S_0}$, от температуры, выводится, что каждая из кривых, соответствующая некоторому множеству $B(c)^{(*)}$, выпукла. Следовательно, функция $H(p, T, \bar{q}^{(*)})$, где $\bar{q}^{(*)} \in Q_{S_0}$, выпукла, то есть неравенство $\frac{\partial H(p, T^{(*)}, \bar{q}^{(*)})}{\partial T} (T - T^{(*)}) \geq -\varepsilon_H$, где ε_H - положительное, достаточно малое число, является верным, но тогда справедливо и (119), что и требовалось доказать.

Анализ рисунков 5-16, приводит к еще более значимому выводу: каждая из экстремальных задач (116) и (117) относится в общем случае ко множеству задач вариационного исчисления, так как каждая из них в конечном счете заключается в поиске кривой - миноранты, для которой в окрестности решения площадь, ограниченная минорантой и осью Ox , минимальна относительно площадей, ограниченных осью Ox и другими кривыми. Данный постулат обуславливает

справедливость следующих вариационных представлений математических моделей

- для равновесного состояния $p_0, H_0 = const$: $\min_{\bar{S} \in \{\bar{S}_{B(C)}^{(*)}\}} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} \bar{S}(p_0, T, \bar{q}) dT$, где

для любого фиксированного состава множества $B_{(C)}^{(*)}$ формирование кривой $\bar{S}_{B(C)}^{(*)}$ реализуется на основе решения задачи (116),

- для равновесного состояния $p_0, S_0 = const$: $\min_{H \in \{H_{B(C)}^{(*)}\}} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} H(p_0, T, \bar{q}) dT$, где

для любого фиксированного состава множества $B_{(C)}^{(*)}$ формирование кривой $H_{B(C)}^{(*)}$ реализуется на основе решения задачи (117).

Фундаментальная взаимосвязь математических моделей определяет корректность преобразования математической модели для равновесного состояния

$p_0, T_0 = const$ к виду: $\min_{\bar{G} \in \{\bar{G}_{B(C)}^{(*)}\}} \int_{N_{\min}}^{N_{\max}} \bar{G}(p_0, T, \bar{q}) dN$, где для любого фиксированного

состава множества $B_{(C)}^{(*)}$ формирование кривой $\bar{G}_{B(C)}^{(*)}$ реализуется на основе решения задачи (115).

Как отмечено ранее, расчет параметров потока в сопле камеры ЖРД включает расчет характеристик процесса течения на основе применения математической модели $p_a, S_0 = const$. Следовательно, исследование параметров процесса течения в любом сечении сопла, отличном от входного, реализуется с

помощью математической модели $\min_{H \in \{H_{B(C)}^{(*)}\}} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} H(p_0, T, \bar{q}) dT$. Но в соответствии с

ранее введенными определениями для любого фиксированного давления p_a на достаточно малом интервале возможных значений температур $[T_{\min}, T_{\max}]$ данная задача вариационного исчисления преобразуется в эквивалентную задачу

$\max_{w \in \left\{ w_{B(C)^*} \right\}} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} w(p_0, T, \bar{q}) dT$, которая уже формулируется как задача вариационных

принципов механики.

Как отмечено ранее, для замороженной термодинамической системы множества, функции и экстремальные задачи сохраняют свои свойства. При этом в силу определенности множества конденсированных веществ применяются классические математические модели.

Пусть для термодинамической системы, описываемой условной молекулой с некоторой химической формулой, известна точка $\bar{n}^{(0)} \in \mathfrak{N}^{(0)}$, где $\bar{n}^{(0)} = (N^{(0)}, \dots, x_j^{(0)}, \dots, n_k^{(0)}, \dots)$, $j \in B_{(g)}$, $k \in B_{(c)}$, удовлетворяющая всем положениям термодинамики. Тогда в любой момент времени для любых приемлемых давлений и температур в силу замороженного состояния системы ее составу будет соответствовать только такая точка $\bar{n} \in \mathfrak{N}^{(0)}$, для которой справедливо определение $\bar{n} = (N^{(0)}, \dots, x_j^{(0)}, \dots, n_k^{(0)}, \dots)$, $j \in B_{(g)}$, $k \in B_{(c)}$, где для любого $j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$ выполняется равенство

$$n_j^{(\Gamma)} = const. \quad (138)$$

Понятие приемлемости определяет, что для давления справедливо отношение $p \in [\underline{p}, \bar{p}]$, а температура T не выходит за пределы интервала Ω_T , где

- $\Omega_T = [\underline{T}_j^{(\Gamma)}, \bar{T}_j^{(\Gamma)}]$, если в составе многокомпонентной смеси веществ присутствует, по крайней мере одно конденсированное вещество - множество Γ_j , где $j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$,
- $\Omega_T = [\underline{T}, \bar{T}]$, если многокомпонентная смесь веществ является гомогенной.

Математическая модель равновесного состояния $p_0, T_0 = const$ для замороженной системы по аналогии с математической моделью для реагирующей

системы (118) представляется экстремальной задачей вида (далее тексты p_0, T_0 для простоты записи заменены на p, T)

$$\min_{n \in \mathfrak{N}} \bar{G}^{(1)}(p, T, \bar{n}), \quad (139)$$

при ограничениях

$$\sum_{k \in \Gamma_j} n_k = \sigma_j, \quad j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad (140)$$

которые следуют из (104)-(105), (138), (15) и где

$$\sigma_j = \sum_{k \in \Gamma_j} n_k^{(0)}, \quad (141)$$

$$\bar{G}^{(1)}(p, T, \bar{n}) = \sum_{j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}} \sum_{k \in \Gamma_j} n_k \bar{G}_k(T) \quad (142)$$

при определениях для некоторого множества Γ_j

- сумма $\sum_{k \in \Gamma_j} n_k$ представляется параметром n_m , если $T \in (\underline{T}_m, \bar{T}_m)$,
- сумма $\sum_{k \in \Gamma_j} n_k$ представляется суммой $n_m + n_{m+1}$, если $T = \bar{T}_m$.

С одной стороны, задача (139)-(140) при (141)-(142) всегда имеет решение и, более того, в силу линейности функции $\bar{G}^{(1)}(p, T, \bar{n})$ и системы ограничений относится ко множеству задач линейного программирования.

С другой стороны, специфичность системы уравнений (140) очевидно обуславливает возможную тривиальность решения задачи. Итак, если температура T не является температурой фазового или полиморфного переходов, то система уравнений (140) преобразуется к форме

$$n_l = \sigma_j, \quad l \in \Gamma_j, \quad j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}. \quad (143)$$

Из (143) следует, что задача (139)-(140) имеет тривиальное решение.

Сравнение экстремальной задачи (118) для реагирующей термодинамической системы и экстремальной задачи (139)-(140) для замороженной системы приводят к следующему выводу: в силу линейности

системы уравнений (104)-(105) существует такая достаточно малая окрестность $\Omega_\varepsilon\left(\bar{q}^{(*)}\right)$ решения - точки $\bar{q}^{(*)}$, в пределах которой состав термодинамической системы с достаточно высокой точностью постоянен. Следовательно, в окрестности $\Omega_\varepsilon\left(\bar{q}^{(*)}\right)$ экстремальная задача (118) для реагирующей термодинамической системы и задача (139)-(140) для замороженной системы при данной точности вычислений эквивалентны.

Математическая модель равновесного состояния $p_0, H_0 = const$ для замороженной системы по аналогии с математической моделью для реагирующей системы (120)-(121) представляется экстремальной задачей вида (далее текст p_0 для простоты записи заменяется на p)

$$\min_{\bar{n} \in \mathfrak{K}, T \in \Omega_T} -S^{(1)}(p, T, \bar{n}), \quad (144)$$

при ограничениях: (140) и

$$H(p, T, \bar{n}) = H_0, \quad (145)$$

где

$$S^{(1)}(p, T, \bar{n}) = \sum_{j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}} \sum_{k \in \Gamma_j} n_k S_k(T), H(p, T, \bar{n}) = H^{(g)}(p, T, \bar{n}^{(0)}) + \sum_{j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}} \sum_{k \in \Gamma_j} n_k H_k(T)$$

и где для энтальпии $H^{(g)}(p, T, \bar{n}^{(0)})$ газовой фазы справедливо определение

$$H^{(g)}(p, T, \bar{n}^{(0)}) = N^{(0)} \sum_{j \in B_{(g)}} x_j^{(0)} H_j(T),$$

при учете идентификации: точка $\bar{n}^{(0)} \in \mathfrak{K}^{(0)}$ представляет предварительно замороженный состав. Задача (144)-(145), (140) имеет решение, если справедлива оценка (122), где

$$\underline{H}(p, T) = H^{(g)}(p, T, \bar{n}^{(0)}) + \underline{H}^{(-)}(p, T), \quad \bar{H}(p, T) = H^{(g)}(p, T, \bar{n}^{(0)}) + \bar{H}^{(-)}(p, T)$$

и

$$\underline{H}^{(-)}(p, T) = \min_{\bar{n} \in \mathfrak{K}^{(0)}} \sum_{j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}} \sum_{k \in \Gamma_j} n_k H_k(T), \quad \bar{H}^{(-)}(p, T) = \max_{\bar{n} \in \mathfrak{K}^{(0)}} \sum_{j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}} \sum_{k \in \Gamma_j} n_k H_k(T).$$

Если температура T не является температурой фазового или полиморфного переходов, то получается

$$\underline{H}^{(-)}(p,T) = \sum_{j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}} \sigma_j H_{k^{(*)}}(T), \quad \overline{H}^{(-)}(p,T) = \sum_{j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}} \sigma_j H_{k^{(*)}}(T),$$

где $T \in (\underline{T}_{k^{(*)}}, \overline{T}_{k^{(*)}})$ при $k^{(*)} \in \Gamma_j$ и $j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$. Следовательно,

$\underline{H}^{(-)}(p,T) = \overline{H}^{(-)}(p,T)$, то есть двойное неравенство (122) превращается в уравнение (145). В этом случае анализ разрешимости задачи (144)-(145), (140) рационально производить на основе анализа (125), то есть двойного неравенства

$$\underline{H}^{(g)} + \sum_{j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}} \sigma_j H_j^{(\Gamma)}(\underline{T}_j^{(\Gamma)}) \leq H_0 \leq \overline{H}^{(g)} + \sum_{j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}} \sigma_j H_j^{(\Gamma)}(\overline{T}_j^{(\Gamma)}), \quad (146)$$

где $\underline{H}^{(g)} = H^{(g)}(p, \underline{T}_j^{(\Gamma)}, \overline{n}^{(0)})$, $\overline{H}^{(g)} = H^{(g)}(p, \overline{T}_j^{(\Gamma)}, \overline{n}^{(0)})$, $H_j^{(\Gamma)}(T)$ - энтальпия конденсированного вещества при температуре T и $\underline{T}_j^{(\Gamma)}$, $\overline{T}_j^{(\Gamma)}$ определены в (16)-(17). Если двойное неравенство (146) справедливо, то задача (144)-(145), (140) имеет решение.

Сравнение экстремальной задачи (120)-(121) для реагирующей термодинамической системы и экстремальной задачи (144)-(145), (140) для замороженной системы приводит к следующему заключению: для точки минимума $\overline{\xi}^{(*)} \in K_p^{(H_0)}$ задачи (120)-(121) существует такая окрестность $\Omega_{\varepsilon_3}(\overline{\xi}^{(*)})$, в которой задача (120)-(121) уже принадлежит множеству задач линейного программирования. Более того, справедливо постулировать, что существует такая окрестность $\Omega_{\varepsilon_4}(\overline{\xi}^{(*)})$, где $\varepsilon_4 < \varepsilon_3$ и $\Omega_{\varepsilon_4}(\overline{\xi}^{(*)}) \subseteq \Omega_{\varepsilon_3}(\overline{\xi}^{(*)})$, в пределах которой состав термодинамической системы с достаточно высокой точностью постоянен. Следовательно, в окрестности $\Omega_{\varepsilon_4}(\overline{\xi}^{(*)})$ экстремальная задача (120)-(121) для реагирующей системы и задача (144)-(145), (140) для замороженной системы при данной точности вычислений эквивалентны.

Математическая модель равновесного состояния $p_0, S_0 = const$ для замороженной системы по аналогии с математической моделью для реагирующей системы (129)-(130) представляется экстремальной задачей (далее текст p_0 для простоты записи заменяется на p)

$$\min_{\bar{n} \in \mathfrak{K}, T \in \Omega_T} H^{(1)}(p, T, \bar{n}), \quad (147)$$

при ограничениях: (140) и

$$S(p, T, \bar{n}) = S_0, \quad (148)$$

где

$$H^{(1)}(p, T, \bar{n}) = \sum_{j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}} \sum_{k \in \Gamma_j} n_k H_k(T), \quad S(p, T, \bar{n}) = S^{(g)}(p, T, \bar{n}^{(0)}) + \sum_{j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}} \sum_{k \in \Gamma_j} n_k S_k(T),$$

для $S^{(g)}(p, T, \bar{n}^{(0)})$ справедливо $S^{(g)}(p, T, \bar{n}^{(0)}) = N^{(0)} \sum_{j \in B_{(g)}} x_j^{(0)} S_j(p, T, \bar{n})$, а точка

$\bar{n}^{(0)}$ представляет предварительно замороженный состав. Задача (147)-(148), (140) имеет решение, если справедлива оценка (131), где

$$\underline{S}(p, T) = S^{(g)}(p, T, \bar{n}^{(0)}) + \underline{S}^{(-)}(p, T), \quad \bar{S}(p, T) = S^{(g)}(p, T, \bar{n}^{(0)}) + \bar{S}^{(-)}(p, T)$$

и

$$\underline{S}^{(-)}(p, T) = \min_{\bar{n} \in \mathfrak{K}^{(0)}} \sum_{j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}} \sum_{k \in \Gamma_j} n_k S_k(T), \quad \bar{S}^{(-)}(p, T) = \max_{\bar{n} \in \mathfrak{K}^{(0)}} \sum_{j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}} \sum_{k \in \Gamma_j} n_k S_k(T).$$

Если температура T не является температурой фазового или полиморфного переходов, то получается

$$\underline{S}^{(-)}(p, T) = \sum_{j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}} \sigma_j S_{k^*}^*(T), \quad \bar{S}^{(-)}(p, T) = \sum_{j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}} \sigma_j S_{k^*}^*(T),$$

где $T \in (\underline{T}_{k^*}, \bar{T}_{k^*})$ при $k^* \in \Gamma_j$ и $j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$. Следовательно, $\underline{S}^{(-)}(p, T) = \bar{S}^{(-)}(p, T)$, то есть двойное неравенство (131) превращается в уравнение (148). В этом случае анализ разрешимости задачи (147)-(148), (140) рационально производить на основе анализа справедливости двойного неравенства

$$\underline{S}^{(g)} + \sum_{j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}} \sigma_j S_j^{(\Gamma)}(\underline{T}_j^{(\Gamma)}) \leq S_0 \leq \bar{S}^{(g)} + \sum_{j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}} \sigma_j S_j^{(\Gamma)}(\bar{T}_j^{(\Gamma)}), \quad (149)$$

где $\underline{S}^{(g)} = S^{(g)}(p, \underline{T}_j^{(\Gamma)}, \bar{n}^{(0)})$, $\bar{S}^{(g)} = S^{(g)}(p, \bar{T}_j^{(\Gamma)}, \bar{n}^{(0)})$ и $S_j^{(\Gamma)}(T)$ есть энтропия при температуре T . Если двойное неравенство (149) выполняется, то задача (147)-(148) имеет решение.

Сравнение экстремальных задач (129)-(130) для реагирующей термодинамической системы и экстремальной задачи (120)-(121), (140) для замороженной системы приводит к следующему утверждению: для точки минимума $\bar{\xi}^{(*)} \in K_p^{(S_0)}$ существует такая окрестность $\Omega_{\varepsilon_3}(\bar{\xi}^{(*)})$, в которой задача (129)-(130) относится ко множеству задач линейного программирования. Более того, существует такая окрестность $\Omega_{\varepsilon_4}(\bar{\xi}^{(*)})$, где $\varepsilon_4 < \varepsilon_3$ и $\Omega_{\varepsilon_4}(\bar{\xi}^{(*)}) \subseteq \Omega_{\varepsilon_3}(\bar{\xi}^{(*)})$, в пределах которой состав термодинамической системы, исключая конденсированное вещество, находящееся в процессе фазового перехода, с достаточно высокой точностью постоянен. Следовательно, в окрестности $\Omega_{\varepsilon_4}(\bar{\xi}^{(*)})$ экстремальная задача (129)-(130) для реагирующей системы и задача (147)-(148), (140) для замороженной системы при данной точности эквивалентны.

Как ранее было определено, параметры равновесного состояния многокомпонентной смеси при учете уравнения состояния идеального газа претерпевают незначительные отличия при использовании уравнения состояния реального газа. В то же время, как будет показано позже, расчет параметров смеси при учете уравнения состояния реального газа производится на основе использования результатов вычислений при учете уравнения состояния идеального газа. Следовательно, корректно определить, что состав конденсированных веществ определен и рационально осуществлять вычисления на основе применения классических математических моделей.

Таким образом, корректно предположить, что в силу непрерывности

функций $B_j(p, T, \bar{n})$, $B(p, T, \bar{n})$, $\alpha_j(p, T, \bar{n})$, а также в соответствии со свойствами интегралов от непрерывных и ограниченных на замкнутом интервале функций вида $\int_0^{\bar{p}} \alpha_j(p, T, \bar{n}) d\bar{p}$, $\int_0^{\bar{p}} \left(\frac{\partial \alpha_j(p, T, \bar{n})}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}} d\bar{p}$, энтальпия $H_j^{(r)}(p, T, \bar{n})$ (95), энтропия $S_j^{(r)}(p, T, \bar{n})$ (90) и энергия Гиббса $G_j^{(r)}(p, T, \bar{n})$ (86) сохраняют свойства, соответственно, функций $H_j(p, T, \bar{n})$, $S_j(p, T, \bar{n})$, $G_j(p, T, \bar{n})$. Следовательно, энтальпия $H^{(r)}(p, T, \bar{n})$, энтропия $S^{(r)}(p, T, \bar{n})$ и энергия Гиббса $G^{(r)}(p, T, \bar{n})$ термодинамической системы при учете уравнения состояния реального газа, определяемые соотношениями (96), (97), (91), (92), (88), (89), сохраняют свойства соответствующих характеристик $H(p, T, \bar{n})$, $S(p, T, \bar{n})$, $G(p, T, \bar{n})$, системы при учете уравнения состояния идеального газа.

Из описания математической модели выводится, что равновесное состояние $p_0, T_0 = const$ термодинамической системы при учете уравнения состояния реального газа описывается экстремальной задачей

$$\min_{\bar{n} \in \mathfrak{K}^{(0)}} G^{(r)}(p, T, \bar{n}), \quad (150)$$

аналогичной задаче (112). Задача (150) не относится ко множеству задач выпуклого программирования и в силу присутствия интеграла

$$N \sum_{j \in B_{(g)}} x_j \int_0^{\bar{p}} \alpha_j(p, T, \bar{n}) dp \text{ достаточно проблематична в решении.}$$

Существенное снижение уровня сложности задачи (150), как отмечено в работе [111], достигается

- за счет структуризации задачи (150) в виде

$$\min_{\{B_j | j \in B_{(g)}\}} G^{(r)}(p, T, \bar{n}^{(*)}), \quad (151)$$

где $\bar{n}^{(*)}$ есть решение задачи

$$\min_{\bar{n} \in \mathfrak{K}^{(0)}} G^{(r)}\left(p, T, \bar{n}, \{B, B_j | j \in B_{(g)}\}\right). \quad (152)$$

Постоянство B и B_j для любого $j \in B_{(g)}$ в задаче (152) обуславливает

справедливость вывода $\int_0^p \alpha_j(p, T, \bar{n}) dp = p \alpha_j(p, T, \bar{n})$ и, как следствие,

представление в соответствии с (88) энергии Гиббса в форме

$$G^{(r)}(p, T, \bar{n}, \{B, B_j \mid j \in B_{(g)}\}) = G(p, T, \bar{n}) - Np \sum_{j \in B_{(g)}} x_j \alpha_j$$

или $G^{(r)}(p, T, \bar{n}, \{B, B_j \mid j \in B_{(g)}\}) = G(p, T, \bar{n}) + NpB$ в силу справедливости в

соответствии с (87) вывода $\sum_{j \in B_{(g)}} x_j \alpha_j = \sum_{j \in B_{(g)}} x_j (B - 2B_j) = B - 2 \sum_{j \in B_{(g)}} x_j B_j = -B$. При

переходе на множество Q функция $G^{(r)}$ приобретает свойство выпуклости, откуда выводится, что задача

$$\min_{\bar{q} \in Q^{(0)}} G^{(r)}(p, T, \bar{q}, \{B, B_j \mid j \in B_{(g)}\}), \quad (153)$$

является задачей выпуклого программирования. Следовательно, задача (153) имеет решение, если соответствующая задача (118) при ограничениях (104)-(105) разрешима. Итак, разрешимость задачи расчета параметров равновесного состояния $p_0, T_0 = const$ для термодинамической системы с идеальной газовой фазой (112) обеспечивает разрешимость задачи вычисления равновесного состояния $p_0, T_0 = const$ для термодинамической системы при учете уравнения состояния реального газа (151), (152).

Расчет равновесного состояния $p_0, H_0 = const$ термодинамической системы при учете уравнения состояния реального газа основывается на решении экстремальной задачи вида

$$\max_{T \in [T, \bar{T}], \bar{n} \in \mathfrak{K}^{(0)}} S^{(r)}(p, T, \bar{n}) \quad (154)$$

при

$$H^{(r)}(p, T, \bar{n}) = H_0, \quad \bar{n} \in \mathfrak{K}^{(0)}, \quad (155)$$

которая аналогична задаче (113), (55). Задача (154)-(155) не относится ко множеству задач выпуклого программирования и в силу присутствия интегралов

достаточно проблематична в решении. Существенное упрощение технологии решения задачи (154)-(155) достигается за счет структуризации в форме

$$\max_{\{B_j | j \in B_{(g)}\}} S^{(r)}(p, T, \bar{n}^{(*)}), \quad (156)$$

где $\bar{n}^{(*)}$ есть решение задачи

$$\max_{T \in [\underline{T}, \bar{T}], \bar{n} \in \mathfrak{K}^{(0)}} S^{(r)}(p, T, \bar{n}, \{B, B_j | j \in B_{(g)}\}), \quad (157)$$

при ограничении

$$H^{(r)}(p, T, \bar{n}, \{B, B_j | j \in B_{(g)}\}) = H_0, \quad \bar{n} \in \mathfrak{K}^{(0)}, \quad (158)$$

где в соответствии с (91), (95)

$$S^{(r)}(p, T, \bar{n}, \{B, B_j | j \in B_{(g)}\}) = S(p, T, \bar{n}) + Np \sum_{j \in B_{(g)}} x_j \left(\frac{\partial \alpha_j}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}}, \quad (159)$$

$$H^{(r)}(p, T, \bar{n}, \{B, B_j | j \in B_{(g)}\}) = H(p, T, \bar{n}) + Np \sum_{j \in B_{(g)}} x_j \left\{ T \left(\frac{\partial \alpha_j}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}} - \alpha_j \right\}. \quad (160)$$

Переход на множество Q обеспечивает для любой фиксированной температуры T представление энтропии $S^{(r)}(p, T, \bar{q}, \{B, B_j | j \in B_{(g)}\})$ как вогнутой функции и энтальпии $H^{(r)}(p, T, \bar{n}, \{B, B_j | j \in B_{(g)}\})$ как линейной функции. Таким образом, задача

$$\max_{T \in [\underline{T}, \bar{T}], \bar{q} \in Q^{(0)}} S^{(r)}(p, T, \bar{q}, \{B, B_j | j \in B_{(g)}\}), \quad (161)$$

при ограничении

$$H^{(r)}(p, T, \bar{q}, \{B, B_j | j \in B_{(g)}\}) = H_0, \quad \bar{q} \in Q^{(0)}, \quad (162)$$

эквивалентная задаче (157)-(158), приобретает свойства задачи (120)-(121). Но тогда выводится, что задача (161)-(162) в окрестности точки - решения эквивалентна задаче решения уравнения

$$H^{(r)}(p, T, \bar{q}^{(*)}, \{B, B_j | j \in B_{(g)}\}) = H_0, \quad (163)$$

где $\bar{q}^{(*)} \in Q^{(0)}$ есть решение задачи (153).

Расчет равновесного состояния $p_0, S_0 = const$ при учете уравнения состояния реального газа основывается на решении экстремальной задачи

$$\min_{T \in [\underline{T}, \bar{T}], \bar{n} \in \mathfrak{K}^{(0)}} H^{(r)}(p, T, \bar{n}) \quad (164)$$

при

$$\bar{S}^{(r)}(p, T, \bar{n}) = \bar{S}_0, \quad \bar{n} \in \mathfrak{K}^{(0)}, \quad (165)$$

которая аналогична задаче (114), (57). Задача (164)-(165) не относится ко множеству задач выпуклого программирования и в силу присутствия интегралов достаточно проблематична в решении. Существенное упрощение задачи (164)-(165) достигается за счет структуризации в форме

$$\min_{\{B_j | j \in B_{(g)}\}} H^{(r)}(p, T, \bar{n}^{(*)}), \quad (166)$$

где $\bar{n}^{(*)}$ есть решение задачи

$$\min_{T \in [\underline{T}, \bar{T}], \bar{n} \in \mathfrak{K}^{(0)}} H^{(r)}(p, T, \bar{n}, \{B, B_j | j \in B_{(g)}\}), \quad (167)$$

при ограничении

$$\bar{S}^{(r)}(p, T, \bar{n}, \{B, B_j | j \in B_{(g)}\}) = \bar{S}_0, \quad \bar{n} \in \mathfrak{K}^{(0)}, \quad (168)$$

где справедливы ранее введенные определения (159)-(160). Переход на множество Q обеспечивает преобразование задачи (167)-(168) к виду

$$\min_{T \in [\underline{T}, \bar{T}], \bar{q} \in Q^{(0)}} H^{(r)}(p, T, \bar{q}, \{B, B_j | j \in B_{(g)}\}), \quad (169)$$

при ограничении

$$\bar{S}^{(r)}(p, T, \bar{q}, \{B, B_j | j \in B_{(g)}\}) = \bar{S}_0, \quad \bar{q} \in Q^{(0)}. \quad (170)$$

Задача (169)-(170) приобретает свойства (129)-(130) и, как следствие, в окрестности решения эквивалентна задаче решения уравнения

$$S^{(r)}(p, T, \bar{q}^{(*)}, \{B, B_j | j \in B_{(g)}\}) = S_0, \quad \bar{q} \in Q^{(0)}, \quad (171)$$

где $\bar{q}^{(*)}$ есть решение задачи (153).

1.3. Таблицы конечных разностей как структуры описания приращений термодинамических параметров

Таблица конечных разностей - это множество элементов, представляющих формальные выражения вычисления конечных разностей $\Delta F_{\psi}(\Delta\varphi)$, где символы ψ и F определяют функции и принимают значения из множества $\{p, T, V, \rho, S, U, H\}$. Рассматривая каждую конечную разность $\Delta F_{\psi}(\Delta\varphi)$ как вариацию функции F при постоянстве параметра ψ и изменении параметра φ , очевидно определить, что таблица конечных разностей представляет изменение характеристик термодинамической системы при переходе системы из одного равновесного состояния в другое состояние, то есть при участии в равновесном процессе.

Технология построения таблицы конечных разностей является похожей на технологию, использованную П.И. Бриджменом для построения таблиц производных. Технология построения таблицы формальных выражений $\Delta F_{\psi}(\Delta\varphi)$, основывается на выборе базиса, описывающего равновесное состояние термодинамической системы, где любое выражение $\Delta F_{\psi}(\Delta\varphi)$ представляет изменение функции F в равновесном процессе.

Пусть в качестве базиса выбраны давление и температура, не являющаяся температурой фазового или полиморфного переходов, то есть определено, что функция $\Delta F_{\psi}(\Delta\varphi)$ есть разность $F(\psi, \varphi + \Delta\varphi, \bar{n} + \Delta\bar{n}) - F(\psi, \varphi, \bar{n})$, где

- точка $\bar{n} \in \mathfrak{N}^{(0)}$ представляет состав системы в равновесном состоянии $p, T = const$, для которого справедливы отношения $\psi = \psi(p, T, \bar{n})$, $\varphi = \varphi(p, T, \bar{n})$,
- точка $\bar{n} + \Delta\bar{n} \in \mathfrak{N}^{(0)}$, где $\Delta\bar{n} = (\Delta N, \dots, \Delta x_j, \dots, \Delta n_k, \dots)$, $j \in B_{(g)}$, $k \in B_{(c)}$,

есть состав, соответствующий равновесному состоянию $p + \Delta p, T + \Delta T = const$, для которого справедливы равенства $\psi = \psi(p + \Delta p, T + \Delta T, \bar{n} + \Delta \bar{n})$, $\varphi + \Delta \varphi = \varphi(p + \Delta p, T + \Delta T, \bar{n} + \Delta \bar{n})$.

Принимается, что приращения параметров состава представляют линейные функции, то есть $\Delta n_k(\Delta \varphi) = (n_k)'_{\varphi} \Delta \varphi$ для $k \in B_{(c)}$ и $\Delta N(\Delta \varphi) = N'_{\varphi} \Delta \varphi$, $\Delta x_j(\Delta \varphi) = (x_j)'_{\varphi} \Delta \varphi$ для $j \in B_{(g)}$. Тогда получается, что для веществ $j \in B_{(g)}$ и $k \in B_{(c)}$ справедливы формальные выражения

$$\begin{aligned}
 (TN)(\Delta T) &= (\Delta T)N \left[1 + \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p \right] + (\Delta T)^2 \frac{N}{T} \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p, \\
 \left(\frac{N}{p} \right)(\Delta p) &= (\Delta p) \frac{N}{p^2} \left[\left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T - 1 \right] + (\Delta p)^2 \left(-\frac{N}{p^2} \right) \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T, \\
 (Nx_j)(\Delta p) &= (\Delta p) \frac{Nx_j}{p} \left[\left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T \right] + (\Delta p)^2 \frac{Nx_j}{p^2} \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T, \\
 (n_k H_k)(\Delta T) &= (\Delta T) \left[Cp_k(T) n_k + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial n_k}{\partial \ln T} \right)_p H_k(T) \right] + (\Delta T)^2 \frac{Cp_k(T)}{T} \left(\frac{\partial n_k}{\partial \ln T} \right)_p, \\
 (NH_j x_j)(\Delta T) &= (\Delta T) \frac{Nx_j}{T} \left[TCp_j(T) + H_j(T) \left\{ \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p \right\} \right] + \\
 &+ (\Delta T)^2 \frac{Nx_j}{T^2} \left[TCp_j(T) \left\{ \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p \right\} + \right. \\
 &\quad \left. + H_j(T) \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p \right] + \\
 &+ (\Delta T)^3 \frac{Nx_j}{T^2} \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p Cp_j(T),
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(Nx_j \ln \bar{p})(\Delta p) &= (\Delta p) \frac{Nx_j}{p} \left[\ln \bar{p} \left\{ \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T \right\} + 1 \right] + \\
&+ (\Delta p)^2 \frac{Nx_j}{p^2} \left[\ln \bar{p} \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T \right] + \\
&\quad + (\Delta p)^3 \frac{Nx_j}{p^3} \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T, \\
(Nx_j)(\Delta p) &= (\Delta p) \frac{Nx_j}{p} \left[\left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T \right] + \\
&\quad + (\Delta p)^2 \frac{Nx_j}{p^2} \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T, \\
(Nx_j \ln x_j)(\Delta p) &= (\Delta p) \frac{Nx_j}{p} \left[\ln x_j \left\{ \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T \right\} + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T \right] + \\
&+ (\Delta p)^2 \frac{Nx_j}{p^2} \left[\ln x_j \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T \left\{ \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T \right\} \right] + \\
&\quad + (\Delta p)^3 \frac{Nx_j}{p^3} \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T^2, \\
(S_k n_k)(\Delta T) &= (\Delta T) \frac{1}{T} \left[Cp_k(T) n_k + S_k(T) \left(\frac{\partial n_k}{\partial \ln T} \right)_p \right] + (\Delta T)^2 \frac{Cp_k(T)}{T^2} \left(\frac{\partial n_k}{\partial \ln T} \right)_p, \\
(Nx_j)(\Delta T) &= (\Delta T) \frac{Nx_j}{T} \left[\left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p \right] + \\
&\quad + (\Delta T)^2 \frac{Nx_j}{T^2} \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p, \\
(NS_j x_j)(\Delta T) &= (\Delta T) \frac{Nx_j}{T} \left[S_j(T) \left\{ \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p \right\} + Cp_j(T) \right] +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + (\Delta T)^2 \frac{Nx_j}{T^2} \left[Cp_j(T) \left\{ \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p \right\} + S_j(T) \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p \right] + \\
& \quad + (\Delta T)^3 \frac{Nx_j}{T^3} Cp_j(T) \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p, \\
(Nx_j \ln x_j)(\Delta T) & = (\Delta T) \frac{Nx_j}{T} \left[\ln x_j \left\{ \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p \right\} + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p \right] + \\
& + (\Delta T)^2 \frac{Nx_j}{T^2} \left[\ln x_j \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p \left\{ \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p \right\} \right] + \\
& \quad + (\Delta T)^3 \frac{Nx_j}{T^3} \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p^2.
\end{aligned}$$

Выбор в качестве базиса параметров p , T обуславливает справедливость соотношения

$$\psi(p + \Delta p, T + \Delta T) - \psi(p, T) = 0, \quad (172)$$

Из (172) при учете $\psi(p + \Delta p, T + \Delta T) = \psi(p, T) + \psi'_p \Delta p + \psi'_T \Delta T$ получается - если ψ не есть давление или температура, то

$$\Delta T = -\Delta p \frac{\psi'_p}{\psi'_T} \quad (173)$$

или $\Delta T = -\varepsilon \frac{\psi'_p}{\psi'_T}$ при $\Delta p = \varepsilon$. Далее для обеспечения корректности выражений

(172)-(173) принимается

- если ψ есть давление, то $\Delta p = 0$ и $\Delta T = \varepsilon$, иначе - $\Delta T = 0$ и $\Delta p = \varepsilon$,
- если символы F и ψ совпадают, то $\Delta F_\psi(\Delta \varphi) = 0$.

Конструирование формальных выражений для $\Delta F_T(\Delta p)$, $\Delta F_p(\Delta T)$ приводит к следующим результатам. Пусть $F = V$, тогда из уравнения состояния идеального газа выводится

$$\Delta V_p(\Delta T) = (\Delta T) \frac{V}{T} \left[1 + \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p \right] + (\Delta T)^2 \frac{V}{T^2} \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p,$$

$$\Delta V_T(\Delta p) = -(\Delta p) \frac{V}{p} \left[1 - \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T \right] - (\Delta p)^2 \frac{V}{p^2} \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T.$$

Отсюда при учете определений (59), (60) параметров $\alpha_p T$, $\beta_T p$ формируются выражения

$$\alpha_p(p, T, \bar{n}) = \frac{1}{V} \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V_p(\Delta T)}{\Delta T} = \frac{1}{T} \left[1 + \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p \right],$$

$$\beta_T(p, T, \bar{n}) = -\frac{1}{V} \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{\Delta V(\Delta p)}{\Delta p} = \frac{1}{p} \left[1 - \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T \right],$$

что позволяет определить

$$\Delta V_p(\Delta T) = (\Delta T) \alpha_p V + (\Delta T)^2 \xi_{V,p}^{(2)}, \quad \Delta V_T(\Delta p) = -(\Delta p) \beta_T V + (\Delta p)^2 \xi_{V,T}^{(2)},$$

где $\xi_{V,p}^{(2)} = \frac{V(\alpha_p T - 1)}{T^2}$, $\xi_{V,T}^{(2)} = \frac{V(\beta_T p - 1)}{p^2}$.

Пусть $F = \rho$, тогда из (3) следует $\Delta \ln \rho(\Delta \xi) = -\Delta \ln V(\Delta \xi)$ или $\frac{\Delta \rho(\Delta \xi)}{\rho} = -\frac{\Delta V(\Delta \xi)}{V}$, то есть $\Delta \rho(\Delta \xi) = -\frac{\rho}{V} \Delta V(\Delta \xi)$. Следовательно,

$$\Delta \rho_p(\Delta T) = -(\Delta T) \alpha_p \rho + (\Delta T)^2 \xi_{\rho,p}^{(2)}, \quad \Delta \rho_T(\Delta p) = (\Delta p) \beta_T \rho + (\Delta p)^2 \xi_{\rho,T}^{(2)},$$

где $\xi_{\rho,p}^{(2)} = -\frac{\rho}{V} \xi_{V,p}^{(2)}$, $\xi_{\rho,T}^{(2)} = -\frac{\rho}{V} \xi_{V,T}^{(2)}$.

Пусть $F = H$, где $H(p, T, \bar{n}) = H^{(c)}(p, T, \bar{n}) + H^{(g)}(p, T, \bar{n})$ при определении $H^{(c)}(p, T, \bar{n}) = \sum_{k \in B^{(c)}} n_k H_k$. Отсюда

$$\Delta H(\Delta p) = (\Delta p) \xi_{H,T}^{(1)} + (\Delta p)^2 \xi_{H,T}^{(2)}, \quad \Delta H(\Delta T) = (\Delta T) \xi_{H,p}^{(1)} + (\Delta T)^2 \xi_{H,p}^{(2)} + (\Delta T)^3 \xi_{H,p}^{(3)}.$$

Для коэффициентов $\xi_{H,T}^{(k)}$, где $k = 1, 2$, получается

$$\begin{aligned}\xi_{H,T}^{(1)} &= \frac{1}{p} \sum_{k \in B(c)} H_k \left(\frac{\partial n_k}{\partial \ln p} \right)_T + \frac{N}{p} \sum_{j \in B(g)} x_j H_j \left(\left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T \right) = \\ &= \frac{1}{p} \sum_{k \in B(c)} H_k \left(\frac{\partial n_k}{\partial \ln p} \right)_T + \frac{N}{p} \sum_{j \in B(g)} x_j H_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T + \frac{H - H^{(c)}}{p} \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T, \\ \xi_{H,T}^{(2)} &= \frac{N}{p^2} \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T \sum_{j \in B(g)} x_j H_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T\end{aligned}$$

или

$$\xi_{H,T}^{(1)} = \frac{(1 - \beta_T p)H + H^{(p)}}{p}, \quad \xi_{H,T}^{(2)} = H^{(g,p)} \frac{1 - \beta_T p}{p^2},$$

где

$$\begin{aligned}\bar{n}_k &= \frac{n_k}{N}, \quad H^{(c,p)} = N \sum_{k \in B(c)} H_k \left(\frac{\partial \bar{n}_k}{\partial \ln p} \right)_T, \quad H^{(g,p)} = N \sum_{j \in B(g)} x_j H_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T. \\ H^{(p)} &= H^{(g,p)} + H^{(c,p)}\end{aligned}$$

В таблицах П.И. Бриджмена определено $H'_p = V(1 - \alpha_p T)$, следовательно,

$$\lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{\Delta H(\Delta p)}{\Delta p} = \xi_{H,T}^{(1)} = V(1 - \alpha_p T),$$

то есть

$$\Delta H(\Delta p) = (\Delta p)V(1 - \alpha_p T) + (\Delta p)^2 \xi_{H,T}^{(2)}.$$

Для коэффициентов $\xi_{H,p}^{(k)}$, где $k = 1, 2, 3$, выводится

$$\begin{aligned}\xi_{H,p}^{(1)} &= \frac{1}{T} \sum_{j \in B(c)} \left[H_j(T) \left(\frac{\partial n_j}{\partial \ln T} \right)_p + TCp_j(T)n_j \right] + \\ &+ \frac{N}{T} \sum_{j \in B(g)} x_j \left[TCp_j(T) + H_j(T) \left\{ \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p \right\} \right], \\ \xi_{H,p}^{(2)} &= \frac{1}{T} \sum_{k \in B(c)} Cp_k \left(\frac{\partial n_k}{\partial \ln T} \right)_p + \frac{N}{T} \sum_{j \in B(g)} x_j \left[\left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p Cp_j(T) + \right.\end{aligned}$$

$$+ \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p Cp_j(T) + \frac{1}{T} H_j(T) \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p \Bigg],$$

$$\xi_{H,p}^{(3)} = \frac{\alpha_p T - 1}{T} \frac{N}{T} \sum_{j \in B(g)} x_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p Cp_j(T),$$

или

$$\xi_{H,p}^{(1)} = \frac{(\alpha_p T - 1)H + H^{(T)} + TCp_f}{T},$$

$$\xi_{H,p}^{(2)} = \frac{(\alpha_p T - 1)(H^{(g,T)} + TCp_f) + TCp_f^{(T)}}{T^2}, \quad \xi_{H,p}^{(3)} = \frac{\alpha_p T - 1}{T^2} Cp_f^{(g,T)},$$

где

$$Cp_f = Cp_f^{(g)} + Cp_f^{(c)}, \quad (174)$$

$$Cp_f^{(c)} = N \sum_{k \in B(c)} \bar{n}_k Cp_k, \quad Cp_f^{(g)} = N \sum_{j \in B(g)} x_j Cp_j,$$

$$Cp_f^{(T)} = Cp_f^{(g,T)} + Cp_f^{(c,T)},$$

$$Cp_f^{(c,T)} = N \sum_{k \in B(c)} Cp_k \left(\frac{\partial \bar{n}_k}{\partial \ln T} \right)_p, \quad Cp_f^{(g,T)} = N \sum_{j \in B(g)} x_j Cp_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p,$$

$$H^{(T)} = H^{(g,T)} + H^{(c,T)}, \quad H^{(c,T)} = N \sum_{k \in B(c)} H_k \left(\frac{\partial \bar{n}_k}{\partial \ln T} \right)_p,$$

$$H^{(g,T)} = N \sum_{j \in B(g)} x_j H_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p.$$

Из определения теплоемкости и в соответствии с таблицами П.И. Бриджмена

постулируется $\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta H(\Delta T)}{\Delta T} = \xi_{H,p}^{(1)} = Cp$. Следовательно,

$$\Delta H(\Delta T) = (\Delta T)Cp + (\Delta T)^2 \xi_{H,p}^{(2)} + (\Delta T)^3 \xi_{H,p}^{(3)}.$$

Пусть $F = U$. Тогда из формального выражения $(pV)(\Delta T) = p\Delta V(\Delta T)$ и

представления

$$(pV)(\Delta p) = (\Delta p)^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + (\Delta p) \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T p + V \right] = -(\Delta p)^2 \beta_T V + (\Delta p) V [1 - \beta_T p],$$

ВЫВОДИТСЯ

$$\Delta U(\Delta p) = (\Delta p) V [\beta_T p - \alpha_p T] + (\Delta p)^2 \xi_{U,T}^{(2)},$$

$$\Delta U(\Delta T) = (\Delta T) (C_p - \alpha_p p V) + (\Delta T)^2 \xi_{U,p}^{(2)} + (\Delta T)^3 \xi_{U,p}^{(3)},$$

где $\xi_{U,T}^{(2)} = \xi_{H,T}^{(2)} - \beta_T V$, $\xi_{U,p}^{(2)} = \xi_{H,p}^{(2)} - \frac{V(\alpha_p T - 1)}{T^2}$, $\xi_{U,p}^{(3)} = \xi_{H,p}^{(3)}$.

Пусть $F = S$, где $S(p, T, \bar{n}) = S^{(c)}(p, T, \bar{n}) + S^{(g)}(p, T, \bar{n})$ при определении

$$S^{(c)}(p, T, \bar{n}) = \sum_{k \in B(c)} n_k S_k(T). \text{ Тогда}$$

$$\Delta S(\Delta p) = (\Delta p) \xi_{S,T}^{(1)} + (\Delta p)^2 \xi_{S,T}^{(2)} + (\Delta p)^3 \xi_{S,T}^{(3)},$$

$$\Delta S(\Delta T) = (\Delta T) \xi_{S,p}^{(1)} + (\Delta T)^2 \xi_{S,p}^{(2)} + (\Delta T)^3 \xi_{S,p}^{(3)}.$$

Для коэффициентов $\xi_{S,T}^{(k)}$, где $k = 1, 2, 3$, получается

$$\xi_{S,T}^{(1)} = \frac{1}{p} \sum_{k \in B(c)} S_k(T) \left(\frac{\partial n_k}{\partial \ln p} \right)_T + \frac{N}{p} \sum_{j \in B(g)} x_j \left[S_j(T) \left(\left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T \right) - R_0 \left\{ \left[\ln \bar{p} + \ln x_j \right] \left\{ \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T \right\} + 1 + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T \right\} \right],$$

$$\xi_{S,T}^{(2)} = \frac{N}{p^2} \sum_{j \in B(g)} x_j \left[S_j(T) \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T - R_0 \left\{ \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T + \left[\ln \bar{p} + \ln x_j + 1 \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T^2 \right] \right\} \right],$$

$$\xi_{S,T}^{(3)} = -\frac{R_0}{p^3} \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T N \sum_{j \in B(g)} x_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T \left[1 + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T \right]$$

ИЛИ

$$\xi_{S,T}^{(1)} = \frac{(1 - \beta_T p)S + S^{(p)} - NR_0}{p},$$

$$\xi_{S,T}^{(2)} = \frac{1 - \beta_T p}{p^2} (S^{(g,p)} - R_0 N) + \frac{\zeta_{S,T}^{(2)}}{p^2}, \quad \xi_{S,T}^{(3)} = \frac{1 - \beta_T p}{p^3} \zeta_{S,T}^{(2)},$$

где

$$\sum_{j \in B(g)} x_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T = 0, \quad S^{(p)} = S^{(g,p)} + S^{(c,p)}, \quad \zeta_{S,T}^{(2)} = -R_0 N \sum_{j \in B(g)} x_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T^2,$$

$$S^{(c,p)} = N \sum_{k \in B(c)} S_k \left(\frac{\partial \bar{n}_k}{\partial \ln p} \right)_T, \quad S^{(g,p)} = N \sum_{j \in B(g)} x_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T S_j(p, T, \bar{n}),$$

В таблицах П.И. Бриджмена определено $S'_p = -\alpha_p V$, следовательно,

$$\lim_{\Delta p \rightarrow 0} \frac{\Delta S(\Delta p)}{\Delta p} = \xi_{S,T}^{(1)} = -\alpha_p V,$$

то есть

$$\Delta S(\Delta p) = -(\Delta p) \alpha_p V + (\Delta p)^2 \xi_{S,T}^{(2)} + (\Delta p)^3 \xi_{S,T}^{(3)}.$$

Для коэффициентов $\xi_{S,p}^{(k)}$, где $k = 1, 2, 3$, выводится

$$\begin{aligned} \xi_{S,p}^{(1)} = & \frac{1}{T} \sum_{k \in B(c)} \left[Cp_k(T) n_k + S_k \left(\frac{\partial n_k}{\partial \ln T} \right)_p \right] + \frac{N}{T} \sum_{j \in B(g)} x_j \left[S_j(T) \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p + \right. \\ & \left. + S_j(T) \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p + Cp_j(T) \right] - \frac{R_0 \ln \bar{p}}{T} N \sum_{j \in B(g)} x_j \left[\left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p + \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p \right] - \\ & - \frac{R_0}{T} N \sum_{j \in B(g)} x_j \left[\ln x_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p + \ln x_j \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p \right], \\ \xi_{S,p}^{(2)} = & \frac{1}{T^2} \sum_{k \in B(c)} Cp_k(T) \left(\frac{\partial n_k}{\partial \ln T} \right)_p + \frac{N}{T^2} \sum_{j \in B(g)} x_j \left[S_j(T) \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + Cp_j(T) \left\{ \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p + \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p \right\} - \frac{R_0 \ln \bar{p}}{T^2} N \sum_{j \in B(g)} x_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p - \\
& - \frac{R_0}{T^2} N \sum_{j \in B(g)} x_j \left[\ln x_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p^2 + \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p \right], \\
& \xi_{S,p}^{(3)} = \frac{N}{T^3} \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p \sum_{j \in B(g)} x_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p \left[Cp_j(T) - R_0 \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p \right]
\end{aligned}$$

ИЛИ

$$\begin{aligned}
\xi_{S,p}^{(1)} &= \frac{Cp_f + (\alpha_p T - 1)S + S^{(T)}}{T}, \quad \xi_{S,p}^{(3)} = (\alpha_p T - 1) \frac{\zeta_{S,p}^{(2)} + Cp_f^{(g,T)}}{T^3}, \\
\xi_{S,p}^{(2)} &= \frac{\zeta_{S,p}^{(2)} + Cp_f^{(T)} + (\alpha_p T - 1)(S^{(g,T)} + Cp_f)}{T^2},
\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
\sum_{j \in B(g)} x_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p &= 0, \quad S^{(T)} = S^{(g,T)} + S^{(c,T)}, \quad \zeta_{S,p}^{(2)} = -R_0 N \sum_{j \in B(g)} x_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p^2 \\
S^{(c,T)} &= N \sum_{k \in B(c)} S_k \left(\frac{\partial \bar{n}_k}{\partial \ln T} \right)_p, \quad S^{(g,T)} = N \sum_{j \in B(g)} x_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p S_j(p, T, \bar{n}).
\end{aligned}$$

В таблицах П.И. Бриджмена определено $S'_T = \frac{Cp}{T}$, следовательно,

$$\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta S(\Delta T)}{\Delta T} = \xi_{S,p}^{(1)} = \frac{Cp}{T},$$

то есть

$$\Delta S(\Delta T) = (\Delta T) \frac{Cp}{T} + (\Delta T)^2 \xi_{S,p}^{(2)} + (\Delta T)^3 \xi_{S,p}^{(3)}.$$

Пусть рассматривается строка Δp . Тогда принимается, $\Delta p_\psi = \varepsilon$ для любого ψ , не равного p , и $\Delta p_\psi = \varepsilon$ в ином случае.

Пусть рассматривается строка ΔT . Тогда в соответствии с формальным

выражением (173) получается $\Delta T = -\varepsilon \frac{\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\Delta \psi_p(\varepsilon)}{\varepsilon}}{\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\Delta \psi_T(\varepsilon)}{\varepsilon}}$. Отсюда

$$\Delta T_V(\Delta p) = -\varepsilon \frac{\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{-\varepsilon \beta_T V + \varepsilon^2 \xi_{V,T}^{(2)}}{\varepsilon}}{\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon \alpha_p V + \varepsilon^2 \xi_{V,p}^{(2)}}{\varepsilon}} = \varepsilon \frac{\beta_T}{\alpha_p}, \quad \Delta T_\rho(\Delta p) = -\varepsilon \frac{\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\frac{\varepsilon \beta_T \rho}{\varepsilon} \right)}{\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(-\frac{\varepsilon \alpha_p \rho}{\varepsilon} \right)} = \varepsilon \frac{\beta_T}{\alpha_p},$$

$$\Delta T_S(\Delta p) = -\varepsilon \frac{\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{-\varepsilon \alpha_p V + \varepsilon^2 \xi_{S,T}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{S,T}^{(3)}}{\varepsilon}}{\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon \frac{C_p}{T} + \varepsilon^2 \xi_{S,p}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{S,p}^{(3)}}{\varepsilon}} = \varepsilon \frac{\alpha_p T V}{C_p},$$

$$\Delta T_U(\Delta p) = -\varepsilon \frac{\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon V(\beta_T p - \alpha_p T) + \varepsilon^2 \xi_{U,T}^{(2)}}{\varepsilon}}{\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon(C_p - \alpha_p p V) + \varepsilon^2 \xi_{U,p}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{U,p}^{(3)}}{\varepsilon}} = \varepsilon \frac{V(\beta_T p - \alpha_p T)}{\alpha_p p V - C_p},$$

$$\Delta T_H(\Delta p) = -\varepsilon \frac{\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon V(1 - \alpha_p T) + \varepsilon^2 \xi_{H,T}^{(2)}}{\varepsilon}}{\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon C_p + \varepsilon^2 \xi_{H,p}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{H,p}^{(3)}}{\varepsilon}} = \varepsilon \frac{V(\alpha_p T - 1)}{C_p}.$$

Таким образом, в общем случае получается

$$\Delta F_p(\Delta T) = (\Delta T) \xi_{F,p}^{(1)} + (\Delta T)^2 \xi_{F,p}^{(2)} + (\Delta T)^3 \xi_{F,p}^{(3)},$$

$$\Delta F_T(\Delta p) = (\Delta p) \xi_{F,T}^{(1)} + (\Delta p)^2 \xi_{F,T}^{(2)} + (\Delta p)^3 \xi_{F,T}^{(3)},$$

то есть

$$\begin{aligned} \Delta F_\psi &= F\left(\psi, \varphi + \Delta \varphi, \bar{n}^{(++)}\right) - F\left(\psi, \varphi, \bar{n}\right) = F\left(p + \Delta p, T + \Delta T, \bar{n}^{(++)}\right) - \\ &- F\left(p + \Delta p, T, \bar{n}^{(+)}\right) + F\left(p + \Delta p, T, \bar{n}^{(+)}\right) - F(p, T, \bar{n}) = \Delta F_p(\Delta T) + \Delta F_T(\Delta p) \end{aligned}$$

или

$$\Delta F_{\psi} = \sum_{k=1}^3 \left\{ (\Delta T_{\psi})^k \xi_{F,p}^{(k)} + (\Delta p)^k \xi_{F,T}^{(k)} \right\}. \quad (175)$$

Соотношение (175) обеспечивает формирование математических текстов для остальных столбцов. Например, пусть $\psi = V$. Тогда $\Delta T_V = \varepsilon \frac{\beta_T}{\alpha_p}$ и

$$\begin{aligned} \bullet \quad \Delta U_V &= \varepsilon V [\beta_T p - \alpha_p T] + \varepsilon^2 \xi_{U,T}^{(2)} + \left(\varepsilon \frac{\beta_T}{\alpha_p} \right) [Cp - \alpha_p pV] + \left(\varepsilon \frac{\beta_T}{\alpha_p} \right)^2 \xi_{U,p}^{(2)} + \\ &+ \left(\varepsilon \frac{\beta_T}{\alpha_p} \right)^3 \xi_{U,p}^{(3)} = \varepsilon \xi_{U,V}^{(1)} + \varepsilon^2 \xi_{U,V}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{U,V}^{(3)}, \quad \text{где} \quad \xi_{U,V}^{(3)} = \left(\frac{\beta_T}{\alpha_p} \right)^3 \xi_{U,p}^{(3)}, \end{aligned}$$

$$\xi_{U,V}^{(2)} = \xi_{U,T}^{(2)} + \left(\frac{\beta_T}{\alpha_p} \right)^2 \xi_{U,p}^{(2)} \text{ и}$$

$$\begin{aligned} \xi_{U,V}^{(1)} &= V [\beta_T p - \alpha_p T] + \frac{\beta_T}{\alpha_p} [Cp - \alpha_p pV] = \beta_T pV - \alpha_p TV + \frac{\beta_T}{\alpha_p} Cp - \\ &- \beta_T pV = \frac{\beta_T}{\alpha_p} \left[Cp - \frac{\alpha_p^2 TV}{\beta_T} \right] = \frac{\beta_T}{\alpha_p} \left[Cp - R_0 N \frac{(\alpha_p T)^2}{\beta_T p} \right]. \end{aligned}$$

Известно, что $U'_V = Cv$, то есть $\lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta U(\Delta T)}{\Delta T}$, отсюда из таблицы конечных разностей получается

$$Cv = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon \frac{\beta_T}{\alpha_p} \left[Cp - R_0 N \frac{(\alpha_p T)^2}{\beta_T p} \right] + \varepsilon^2 \xi_{U,V}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{U,V}^{(3)}}{\varepsilon \frac{\beta_T}{\alpha_p}}$$

то есть

$$Cv = Cp - R_0 N \frac{(\alpha_p T)^2}{\beta_T p}. \quad (176)$$

Итак, $\xi_{U,V}^{(1)} = \frac{\beta_T Cv}{\alpha_p}$ и $\Delta U_V = \varepsilon \frac{\beta_T Cv}{\alpha_p} + \varepsilon^2 \xi_{U,V}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{U,V}^{(3)}$. Аналогично выводятся

следующие соотношения

- $$\Delta\rho_V = \varepsilon\beta_T\rho + \varepsilon^2\xi_{\rho,T}^{(2)} - \left(\varepsilon\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)\alpha_p\rho + \left(\varepsilon\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)^2\xi_{\rho,p}^{(2)} = \varepsilon^2\xi_{\rho,V}^{(2)}, \text{ где}$$

$$\xi_{\rho,V}^{(2)} = \xi_{\rho,T}^{(2)} + \left(\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)^2\xi_{\rho,p}^{(2)},$$

- $$\Delta V_V = -\varepsilon\beta_TV + \varepsilon^2\xi_{V,T}^{(2)} + \left(\varepsilon\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)\alpha_pV + \left(\varepsilon\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)^2\xi_{V,p}^{(2)} = \varepsilon^2\xi_{V,V}^{(2)}, \text{ где}$$

$$\xi_{V,V}^{(2)} = \xi_{V,T}^{(2)} + \left(\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)^2\xi_{V,p}^{(2)},$$

- $$\Delta S_V = \varepsilon(-\alpha_pV) + \varepsilon^2\xi_{S,T}^{(2)} + \varepsilon^3\xi_{S,T}^{(3)} + \left(\varepsilon\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)\frac{Cp}{T} + \left(\varepsilon\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)^2\xi_{S,p}^{(2)} +$$

$$+ \left(\varepsilon\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)^3\xi_{S,p}^{(3)} = \varepsilon\frac{\beta_T C_V}{\alpha_p T} + \varepsilon^2\xi_{S,V}^{(2)} + \varepsilon^3\xi_{S,V}^{(3)}, \text{ где}$$

$$\xi_{S,V}^{(3)} = \xi_{S,T}^{(3)} + \left(\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)^3\xi_{S,p}^{(3)}, \quad \xi_{S,V}^{(2)} = \xi_{S,T}^{(2)} + \left(\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)^2\xi_{S,p}^{(2)},$$

- $$\Delta H_V = \varepsilon V(1 - \alpha_p T) + \varepsilon^2\xi_{H,T}^{(2)} + \left(\varepsilon\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)Cp + \left(\varepsilon\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)^2\xi_{H,p}^{(2)} +$$

$$+ \left(\varepsilon\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)^3\xi_{H,p}^{(3)} = \varepsilon\frac{\beta_T C_V + \alpha_p V}{\alpha_p} + \varepsilon^2\xi_{H,V}^{(2)} + \varepsilon^3\xi_{H,V}^{(3)}, \text{ где } \xi_{H,V}^{(3)} = \left(\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)^3\xi_{H,p}^{(3)},$$

$$\xi_{H,V}^{(2)} = \xi_{H,T}^{(2)} + \left(\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)^2\xi_{H,p}^{(2)}.$$

Для столбца $\psi = \rho$ при $\Delta T_V = \varepsilon\frac{\beta_T}{\alpha_p}$ получается

$$\Delta\rho_\rho = \varepsilon^2\xi_{\rho,\rho}^{(2)}, \quad \Delta V_\rho = \varepsilon^2\xi_{V,\rho}^{(2)}, \quad \Delta U_\rho = \varepsilon\frac{\beta_T C_V}{\alpha_p} + \varepsilon^2\xi_{U,\rho}^{(2)} + \varepsilon^3\xi_{U,\rho}^{(3)},$$

$$\Delta S_{\rho} = \varepsilon \frac{\beta_T C_V}{\alpha_p T} + \varepsilon^2 \xi_{S,\rho}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{S,\rho}^{(3)}, \quad \Delta H_{\rho} = \varepsilon \frac{\beta_T C_V + \alpha_p V}{\alpha_p} + \varepsilon^2 \xi_{H,\rho}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{H,\rho}^{(3)},$$

где $\xi_{\rho,\rho}^{(2)} = \xi_{\rho,T}^{(2)} + \left(\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)^2 \xi_{\rho,p}^{(2)}$, $\xi_{V,\rho}^{(2)} = \xi_{V,T}^{(2)} + \left(\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)^2 \xi_{V,p}^{(2)}$ и

$$\xi_{S,\rho}^{(3)} = \xi_{S,T}^{(3)} + \left(\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)^3 \xi_{S,p}^{(3)}, \quad \xi_{S,\rho}^{(2)} = \xi_{S,T}^{(2)} + \left(\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)^2 \xi_{S,p}^{(2)}, \quad \xi_{H,\rho}^{(3)} = \left(\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)^3 \xi_{H,p}^{(3)},$$

$$\xi_{H,\rho}^{(2)} = \xi_{H,T}^{(2)} + \left(\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)^2 \xi_{H,p}^{(2)}, \quad \xi_{U,\rho}^{(3)} = \left(\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)^3 \xi_{U,p}^{(3)}, \quad \xi_{U,\rho}^{(2)} = \xi_{U,T}^{(2)} + \left(\frac{\beta_T}{\alpha_p}\right)^2 \xi_{U,p}^{(2)}.$$

Аналогично выводятся формулы для оставшихся столбцов, что при использовании таблицы П.И. Бриджмена позволяет получить следующие

соотношения. Пусть $\psi = S$, тогда $\Delta T_S = \varepsilon \frac{\alpha_p T V}{C_p}$ и

$$\Delta U_S = \varepsilon \frac{C_V \beta_T p V}{C_p} + \varepsilon^2 \xi_{U,S}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{U,S}^{(3)}, \quad \Delta \rho_S = \varepsilon \rho \frac{\beta_T C_V}{C_p} + \varepsilon^2 \xi_{\rho,S}^{(2)},$$

$$\Delta V_S = -\varepsilon V \frac{\beta_T C_V}{C_p} + \varepsilon^2 \xi_{V,S}^{(2)}, \quad \Delta H_S = \varepsilon V + \varepsilon^2 \xi_{H,S}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{H,S}^{(3)}, \quad \Delta S_S = \varepsilon^2 \xi_{S,S}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{S,S}^{(3)},$$

где $\xi_{S,S}^{(2)} = \xi_{S,T}^{(2)} + \left(\frac{\alpha_p T V}{C_p}\right)^2 \xi_{S,p}^{(2)}$, $\xi_{S,S}^{(3)} = \xi_{S,T}^{(3)} + \left(\frac{\alpha_p T V}{C_p}\right)^3 \xi_{S,p}^{(3)}$ и

$$\xi_{U,S}^{(2)} = \left(\frac{\alpha_p T V}{C_p}\right)^2 \xi_{U,p}^{(2)} + \xi_{U,T}^{(2)}, \quad \xi_{U,S}^{(3)} = \left(\frac{\alpha_p T V}{C_p}\right)^3 \xi_{U,p}^{(3)}, \quad \xi_{\rho,S}^{(2)} = \xi_{\rho,T}^{(2)} + \left(\frac{\alpha_p T V}{C_p}\right)^2 \xi_{\rho,p}^{(2)},$$

$$\xi_{V,S}^{(2)} = \xi_{V,T}^{(2)} + \left(\frac{\alpha_p T V}{C_p}\right)^2 \xi_{V,p}^{(2)}, \quad \xi_{H,S}^{(2)} = \left(\frac{\alpha_p T V}{C_p}\right)^2 \xi_{H,p}^{(2)} + \xi_{H,T}^{(2)}, \quad \xi_{H,S}^{(3)} = \left(\frac{\alpha_p T V}{C_p}\right)^3 \xi_{H,p}^{(3)}.$$

Пусть $\psi = H$, тогда $\Delta T_S = \varepsilon \frac{V(\alpha_p T - 1)}{C_p}$ и

$$\Delta V_H = -\varepsilon V \frac{\beta_T C_V + \alpha_p V}{C_p} + \varepsilon^2 \xi_{V,H}^{(2)}, \quad \Delta S_H = -\varepsilon \frac{V}{T} + \varepsilon^2 \xi_{S,H}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{S,H}^{(3)},$$

$$\Delta U_H = \varepsilon \frac{V}{C_p} (\beta_T p C_V + \alpha_p p V - C_p) + \varepsilon^2 \xi_{U,H}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{U,H}^{(3)},$$

$$\Delta\rho_H = \varepsilon\rho \frac{Cv\beta_T + \alpha_p V}{Cp} + \varepsilon^2 \xi_{\rho,H}^{(2)}, \quad \Delta H_H = \varepsilon^2 \xi_{H,H}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{H,H}^{(3)},$$

где $\xi_{H,H}^{(2)} = \xi_{H,T}^{(2)} + \left(\frac{\alpha_p TV}{Cp}\right)^2 \xi_{H,p}^{(2)}$, $\xi_{H,H}^{(3)} = \left(\frac{\alpha_p TV}{Cp}\right)^3 \xi_{H,p}^{(3)}$ и

$$\xi_{V,H}^{(2)} = \left(\frac{V(\alpha_p T - 1)}{Cp}\right)^2 \xi_{V,p}^{(2)} + \xi_{V,T}^{(2)}, \quad \xi_{S,H}^{(2)} = \left(\frac{V(\alpha_p T - 1)}{Cp}\right)^2 \xi_{S,p}^{(2)} + \xi_{S,T}^{(2)},$$

$$\xi_{S,H}^{(3)} = \left(\frac{V(\alpha_p T - 1)}{Cp}\right)^3 \xi_{S,p}^{(3)} + \xi_{S,T}^{(3)}, \quad \xi_{U,H}^{(2)} = \left(\frac{V(\alpha_p T - 1)}{Cp}\right)^2 \xi_{U,p}^{(2)} + \xi_{U,T}^{(2)},$$

$$\xi_{\rho,H}^{(2)} = \left(\frac{V(\alpha_p T - 1)}{Cp}\right)^2 \xi_{\rho,p}^{(2)} + \xi_{\rho,T}^{(2)}, \quad \xi_{U,H}^{(3)} = \left(\frac{V(\alpha_p T - 1)}{Cp}\right)^3 \xi_{U,p}^{(3)}.$$

Пусть $\psi = U$, тогда $\Delta T_S = \varepsilon \frac{V(\beta_T p - \alpha_p T)}{\alpha_p pV - Cp}$ и

$$\Delta V_U = \varepsilon \frac{\beta_T VCv}{\alpha_p pV - Cp} + \varepsilon^2 \xi_{V,U}^{(2)}, \quad \Delta S_U = \varepsilon \frac{\beta_T pVCv}{T(\alpha_p pV - Cp)} + \varepsilon^2 \xi_{S,U}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{S,U}^{(3)},$$

$$\Delta H_U = \varepsilon V \left(\frac{\beta_T pCv}{\alpha_p pV - Cp} + 1 \right) + \varepsilon^2 \xi_{H,U}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{H,U}^{(3)}, \quad \Delta\rho_U = \varepsilon \frac{Cv\beta_T\rho}{Cp - \alpha_p pV} + \varepsilon^2 \xi_{\rho,U}^{(2)},$$

$$\Delta U_U = \varepsilon^2 \xi_{U,U}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{U,U}^{(3)},$$

где $\xi_{U,U}^{(2)} = \left(\frac{V(\beta_T p - \alpha_p T)}{\alpha_p pV - Cp}\right)^2 \xi_{U,p}^{(2)} + \xi_{U,T}^{(2)}$, $\xi_{U,U}^{(3)} = \left(\frac{V(\beta_T p - \alpha_p T)}{\alpha_p pV - Cp}\right)^3 \xi_{U,p}^{(3)}$ и

$$\xi_{V,U}^{(2)} = \left(\frac{V(\beta_T p - \alpha_p T)}{\alpha_p pV - Cp}\right)^2 \xi_{V,p}^{(2)} + \xi_{V,T}^{(2)}, \quad \xi_{S,U}^{(2)} = \left(\frac{V(\beta_T p - \alpha_p T)}{\alpha_p pV - Cp}\right)^2 \xi_{S,p}^{(2)} + \xi_{S,T}^{(2)},$$

$$\xi_{S,U}^{(3)} = \left(\frac{V(\beta_T p - \alpha_p T)}{\alpha_p pV - Cp}\right)^3 \xi_{S,p}^{(3)} + \xi_{S,T}^{(3)}, \quad \xi_{H,U}^{(2)} = \left(\frac{V(\beta_T p - \alpha_p T)}{\alpha_p pV - Cp}\right)^2 \xi_{H,p}^{(2)} + \xi_{H,T}^{(2)},$$

$$\xi_{\rho,U}^{(2)} = \left(\frac{V(\beta_T p - \alpha_p T)}{\alpha_p pV - Cp}\right)^2 \xi_{\rho,p}^{(2)} + \xi_{\rho,T}^{(2)}, \quad \xi_{H,U}^{(3)} = \left(\frac{V(\beta_T p - \alpha_p T)}{\alpha_p pV - Cp}\right)^3 \xi_{H,p}^{(3)}.$$

Результаты конструирования таблицы конечных разностей $\Delta F_\psi(\Delta\varphi)$

представлены в таблице 1.

На основе таблицы конечных разностей можно построить формальные выражения вычисления параметров, не включенных в таблицу конечных разностей. Например, известно, что для скорости звука справедлива формула

$$a^2 = \lim_{\Delta\rho \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta p}{\Delta\rho} \right)_S. \text{ Выбор приращения } \Delta p \text{ и приращения } \Delta\rho \text{ в столбце } S = const$$

приводит к результату $a^2 = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon}{\varepsilon \frac{C_v \beta_T \rho}{C_p}}$. Следовательно, из (44)-(45)

$$\text{выводится } a = \sqrt{\frac{C_p R T 1000}{C_v \beta_T p}} = 10 \sqrt{\frac{\chi R T 10}{\beta_T p}} \text{ или } a = 10 \sqrt{\frac{\chi R T 10}{\beta_T p}}, \text{ что достаточно}$$

просто преобразуется к формальному выражению

$$a = \sqrt{\frac{\chi p}{\rho [\beta_T p]}}, \quad (177)$$

которое, как показала практика, более эффективно для решения задач вычисления параметров термодинамических систем при течении в сопле камеры ЖРД.

Пусть в качестве базиса таблицы конечных разностей определены не давление и температура, а, например, параметры p, H или p, S . В этом случае строка ΔT заменяется, соответственно, на строку ΔH или ΔS .

Далее функциональные свойства столбца $T = const$ выполняет столбец $H = const$ или, соответственно, столбец $S = const$.

Основной вопрос - это конечная разность $\Delta T_p(\Delta H)$ при приращении $\Delta H = \varepsilon$ или, соответственно, конечная разность $\Delta T_p(\Delta S)$ при приращении $\Delta S = \varepsilon$ для столбца $p = const$.

Формальное выражение (175) при учете таблицы 1 обеспечивает справедливость представлений

$$\Delta H_p(\Delta T) = (\Delta T_p) C_p + (\Delta T_p)^2 \xi_{H,p}^{(2)} + (\Delta T_p)^3 \xi_{H,p}^{(3)},$$

$$\Delta S_p(\Delta T) = (\Delta T_p) \frac{C_p}{T} + (\Delta T_p)^2 \xi_{S,p}^{(2)} + (\Delta T_p)^3 \xi_{S,p}^{(3)},$$

Таблица 1

	$p = const$	$T = const$	$V = const$	$\rho = const$
Δp	0	ε	ε	ε
ΔT	ε	0	$\frac{\beta_T}{\varepsilon} \alpha_p$	$\frac{\beta_T}{\varepsilon} \alpha_p$
$\Delta \rho$	$-\varepsilon \alpha_p \rho + \varepsilon^2 \xi_{p,p}^{(2)}$	$\varepsilon \beta_T \rho + \varepsilon^2 \xi_{p,T}^{(2)}$	$\xi_{p,p}^{(2)}$	$\xi_{p,p}^{(2)}$
ΔV	$\varepsilon \alpha_p V + \varepsilon^2 \xi_{V,p}^{(2)}$	$-\varepsilon \beta_T V + \varepsilon^2 \xi_{V,T}^{(2)}$	$\xi_{V,p}^{(2)}$	$\xi_{V,p}^{(2)}$
ΔS	$\frac{C_p}{\varepsilon T} + \varepsilon^2 \xi_{S,p}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{S,p}^{(3)}$	$\varepsilon(-\alpha_p V) + \varepsilon^2 \xi_{S,T}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{S,T}^{(3)}$	$\frac{\alpha_p T}{\varepsilon} + \xi_{S,p}^{(2)}$	$\frac{C_p \beta_T}{\varepsilon} + \varepsilon^2 \xi_{S,p}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{S,p}^{(3)}$
ΔH	$\varepsilon C_p + \varepsilon^2 \xi_{H,p}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{H,p}^{(3)}$	$\varepsilon V(1 - \alpha_p T) + \varepsilon^2 \xi_{H,T}^{(2)}$	$\frac{C_p V + \alpha_p V}{\varepsilon} + \varepsilon^2 \xi_{H,p}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{H,p}^{(3)}$	$\frac{C_p \beta_T + \alpha_p V}{\varepsilon} + \varepsilon^2 \xi_{H,p}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{H,p}^{(3)}$
ΔU	$\varepsilon [C_p - \alpha_p p V] + \varepsilon^2 \xi_{U,p}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{U,p}^{(3)}$	$\varepsilon V(\beta_T p - \alpha_p T) + \varepsilon^2 \xi_{U,T}^{(2)}$	$\frac{\beta_T}{\varepsilon} [C_p - R_0 N \frac{[\alpha_p T]^2}{[\beta_T p]}] + \varepsilon^2 \xi_{U,p}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{U,p}^{(3)}$	$\frac{C_p \beta_T}{\varepsilon} + \varepsilon^2 \xi_{U,p}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{U,p}^{(3)}$

откуда и выводятся формальные выражения определения $\Delta T_p(\Delta H)$ и $\Delta T_p(\Delta S)$.

Основу построения таблицы конечных разностей для замороженных систем составляют, как это описано ранее, при $\xi, \eta \in \{p, T\}$, $\xi \neq \eta$ выражения

Продолжение таблицы 1

	$S = const$	$U = const$	$H = const$
Δp	ε	ε	ε
ΔT	$\frac{\alpha_p TV}{\varepsilon Cp}$	$\frac{V(\beta_T p - \alpha_p T)}{\varepsilon \alpha_p pV - Cp}$	$\frac{V(\alpha_p T - 1)}{\varepsilon Cp}$
$\Delta \rho$	$\frac{\varepsilon Cv \beta_T p}{Cp} + \varepsilon^2 \xi_{\rho, S}^{(2)}$	$\frac{\varepsilon Cv \beta_T p}{Cp - \alpha_p pV} + \varepsilon^2 \xi_{\rho, E}^{(2)}$	$\frac{\varepsilon Cv \beta_T + \alpha_p V}{Cp} + \varepsilon^2 \xi_{\rho, I}^{(2)}$
ΔV	$-\frac{\varepsilon Cv \beta_T V}{Cp} + \varepsilon^2 \xi_{V, S}^{(2)}$	$\frac{\varepsilon Cv \beta_T V}{\alpha_p pV - Cp} + \varepsilon^2 \xi_{V, E}^{(2)}$	$-\frac{\varepsilon V}{Cp} + \frac{\varepsilon Cv \beta_T + \alpha_p V}{Cp} + \varepsilon^2 \xi_{V, I}^{(2)}$
ΔS	$\varepsilon^2 \xi_{S, S}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{S, S}^{(3)}$	$\frac{\varepsilon Cv \beta_T pV}{T(\alpha_p pV - Cp)} + \varepsilon^2 \xi_{S, E}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{S, E}^{(3)}$	$-\frac{V}{T} + \varepsilon^2 \xi_{S, I}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{S, I}^{(3)}$
ΔU	$\frac{\varepsilon Cv \beta_T pV}{Cp} + \varepsilon^2 \xi_{U, S}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{U, S}^{(3)}$	$\varepsilon^2 \xi_{U, U}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{U, U}^{(3)}$	$\frac{V}{Cp} \{ \alpha_p pV + \beta_T pCv - Cp \} + \varepsilon^2 \xi_{U, H}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{U, H}^{(3)}$
ΔH	$\varepsilon V + \varepsilon^2 \xi_{H, S}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{H, S}^{(3)}$	$\varepsilon V \left[\frac{\beta_T pCv}{\alpha_p pV - Cp} + 1 \right] + \varepsilon^2 \xi_{H, U}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{H, U}^{(3)}$	$\varepsilon^2 \xi_{H, H}^{(2)} + \varepsilon^3 \xi_{H, H}^{(3)}$

$$\left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln \xi} \right)_{\eta} = \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln \xi} \right)_{\eta} = 0, \quad j \in B_{(g)}, \quad \left(\frac{\partial \ln n_j^{(\Gamma)}}{\partial \ln \xi} \right)_{\eta} = 0, \quad j \in B_{(g)}^{(\Gamma)},$$

а также условие - температура не является температурой фазового или полиморфного переходов. Результаты формирования таблицы конечных разностей для замороженного состояния представлены в таблице 2.

Таблица 2

	$p = const$	$T = const$	$V = const$	$\rho = const$
Δp	0	ε	ε	ε
ΔT	ε	0	$\frac{T}{\varepsilon} \frac{p}{p}$	$\frac{T}{\varepsilon} \frac{p}{p}$
$\Delta \rho$	$-\frac{\rho}{\varepsilon} \frac{T}{T}$	$\frac{\rho}{\varepsilon} \frac{p}{p}$	0	0
ΔV	$\frac{V}{\varepsilon} \frac{T}{T}$	$\frac{V}{-\varepsilon} \frac{p}{p}$	0	0
ΔS	$\frac{Cp_f}{\varepsilon} \frac{T}{T}$	$\frac{V}{-\varepsilon} \frac{T}{T}$	$\frac{Cv_f}{\varepsilon} \frac{p}{p}$	$\frac{Cv_f}{\varepsilon} \frac{p}{p}$
ΔH	εCp_f	0	$\frac{T}{\varepsilon} \frac{p}{p}$	$\frac{T}{\varepsilon} \frac{p}{p}$
ΔU	εCv_f	$-\varepsilon^2 \frac{V}{p}$	$\frac{T}{\varepsilon} \left[Cp_f - \frac{pV}{T} \right] - \varepsilon^2 \frac{V}{p}$	$\frac{TCv_f}{\varepsilon} - \varepsilon^2 \frac{V}{p}$

В процессе выводов и сравнения с таблицами П.И. Бриджмена получено, что условное формальное определение теплоемкости Cp_f (174) является действительно корректной формулой. Более того, при формировании строк для первых двух столбцов получено, что для внутренней энергии справедливы конечные разности $\Delta U(\Delta T) = (\Delta T)(Cp_f - \alpha_p pV)$, $\Delta U(\Delta p) = -(\Delta p)^2 \frac{V}{p}$. Но тогда получается, что для столбца $V = const$ приращение для внутренней энергии имеет

вид $\Delta U_V = \varepsilon \frac{T}{p} \left(Cp_f - \frac{pV}{T} \right) - \varepsilon^2 \frac{V}{p}$. Из известного выражения производной

Продолжение таблицы 2

	$S = const$	$U = const$	$H = const$
Δp	ε	ε	ε
ΔT	$\frac{V}{\varepsilon Cp_f}$	0	0
$\Delta \rho$	$\frac{\rho}{\varepsilon p \chi_f}$	$\frac{\rho}{\varepsilon p}$	$\frac{\rho}{\varepsilon p}$
ΔV	$-\frac{V}{\varepsilon p \chi_f}$	$\frac{V}{\varepsilon p}$	$\frac{V}{\varepsilon p}$
ΔS	0	$\frac{V}{\varepsilon T}$	$\frac{V}{\varepsilon T}$
ΔU	$\frac{V}{\varepsilon \chi_f} - \varepsilon^2 \frac{V}{p}$	$\frac{V}{\varepsilon^2} \frac{p}{p}$	$\frac{V}{\varepsilon^2} \frac{p}{p}$
ΔH	εV	0	0

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Cv_f, \text{ то есть } Cv_f = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon \frac{T}{p} \left(Cp_f - \frac{pV}{T} \right)}{\varepsilon \frac{T}{p}}, \text{ выводится}$$

$$Cv_f = Cp_f - \frac{pV}{T}. \quad (178)$$

Таким образом, построенные таблицы конечных разностей функционально являются более полными. Из таблицы 2 также выводится, что приращение внутренней энергии всегда определяется погрешностью второй степени, что обуславливает более высокую проблематичность расчетов и более низкую степень надежности при фиксировании параметра U в качестве одной из независимых переменных. Итак, в процессе конструирования таблиц 1, 2 выведены пределы (59), (60), (61), (62), (63), (64), представляемые формальными выражениями (174), (176), (178), а также соотношениями

$$\alpha_p T = 1 + \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T} \right)_p, \quad (179)$$

$$\beta_T p = 1 - \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p} \right)_T, \quad (180)$$

$$Cp = Cp_f + \frac{H(\alpha_p T - 1) + Cp^{(c)} + Cp^{(g)}}{T}. \quad (181)$$

Применение таблиц конечных разностей 1 и 2 для вывода формальных выражений вычисления скорости звука позволило определить предел (71) скорости звука, что представлено формулой (177), а также предела (72), определяемого в виде

$$a_f = \sqrt{\frac{\chi_f p}{\rho}}. \quad (182)$$

Более того, в процессе конструирования таблицы 1 и при сравнении производных функций с соответствующими производными таблицы П.И. Бриджмена были выявлены соотношения - инварианты вида

$$(1 - \beta_T p)H + H^{(p)} + pV(\alpha_p T - 1) = 0, \quad (1 - \beta_T p)S + S^{(p)} - NR_0 + \alpha_p pV = 0,$$

$$(\alpha_p T - 1)H + H^{(T)} + T(Cp_f - Cp) = 0, \quad Cp_f - Cp + (\alpha_p T - 1)S + S^{(T)} = 0.$$

Если, например, представить предпоследний инвариант в виде $f_H^{(T)}(p, T, \bar{n}) = 0$, а

последний в форме $f_S^{(T)}(p, T, \bar{n}) = 0$, то при $p = 50$ МПа и при $T = 300$ К получается:

- топливо $O_2 + CH_{1,956}$ при $K_m = 0,5 \frac{\text{кг окислителя}}{\text{кг горючего}}$: $f_H^{(T)}(p, T, \bar{n}) = 5,6 \cdot 10^{-11}$,

$$f_S^{(T)}(p, T, \bar{n}) = 1,1 \cdot 10^{-9},$$

- топливо АТ + НДМГ при $K_m = 1 \frac{\text{кг окислителя}}{\text{кг горючего}}$: $f_H^{(T)}(p, T, \bar{n}) = 1,8 \cdot 10^{-12}$,

$$f_S^{(T)}(p, T, \bar{n}) = 9,4 \cdot 10^{-10},$$

то есть налицо отличия в точности расчетов, что объясняется, в частности, наличием погрешностей или несогласованностей в исходных данных. Представленные результаты позволяют также постулировать, что исследование параметров систем с чрезвычайно большим количеством веществ необходимо осуществлять с использованием таблиц конечных разностей, представляющих более точные оценки приращений функций.

1.4. Термодинамические свойства систем при учете уравнения состояния реального газа

Пусть для термодинамической системы определено, что газовая фаза описывается уравнением состояния реального газа, то есть для газовой фазы справедливо уравнение (73). Тогда для термодинамических функций верны определения

$$G^{(r)}(p, T, \bar{n}) = G(p, T, \bar{n}) + A_G(p, T, \bar{n}), \quad (183)$$

$$S^{(r)}(p, T, \bar{n}) = S(p, T, \bar{n}) + A_S(p, T, \bar{n}), \quad (184)$$

$$H^{(r)}(p, T, \bar{n}) = H(p, T, \bar{n}) + A_H(p, T, \bar{n}), \quad (185)$$

где $\bar{n} \in \mathfrak{N}$ и

$$A_G(p, T, \bar{n}) = -N \sum_{k \in B_{(g)}} x_k \int_0^p \alpha_k(p, T, \bar{n}) dp, \quad (186)$$

$$A_S(p, T, \bar{n}) = N \sum_{j \in B_{(g)}} x_j \int_0^p \left(\frac{\partial \alpha_j(p, T, \bar{n})}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}} dp, \quad (187)$$

$$A_H(p, T, \bar{n}) = N \sum_{j \in B_{(g)}} x_j \int_0^p \left\{ T \left(\frac{\partial \alpha_j(p, T, \bar{n})}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}} - \alpha_j(p, T, \bar{n}) \right\} dp. \quad (188)$$

Формальные определения (186)-(188) следуют из представлений (183)-(185) и (88), (91), (95). Пусть введены в рассмотрение обозначения

$$\begin{aligned} B_{kj}^{(+)} &= \frac{dB_{kj}}{d \ln T}, \quad B_k^{(+)} = \sum_{j \in B_{(g)}} x_j B_{kj}^{(+)}, \quad B_k^{(T)} = \sum_{j \in B_{(g)}} x_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p B_{kj}, \\ B_k^{(p)} &= \sum_{j \in B_{(g)}} x_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T B_{kj}, \quad B_k^{(p)} = \sum_{j \in B_{(g)}} x_j B_j^{(p)}, \quad B_k^{(+,+)} = \sum_{j \in B_{(g)}} x_j B_j^{(+,+)}, \\ B_k^{(+, p)} &= \sum_{j \in B_{(g)}} x_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T B_{kj}^{(+)}, \quad B_k^{(+, T)} = \sum_{j \in B_{(g)}} x_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p B_{kj}^{(+)}, \\ B_k^{(+,+)} &= \sum_{j \in B_{(g)}} x_j \left(\frac{\partial B_{kj}^{(+)}}{\partial \ln T} \right)_p, \quad B_k^{(+)} = \sum_{j \in B_{(g)}} x_j B_j^{(+)}, \quad B_k^{(T)} = \sum_{j \in B_{(g)}} x_j B_j^{(T)}, \\ B_k^{(+, p)} &= \sum_{j \in B_{(g)}} x_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T B_j^{(+)}, \quad B_k^{(+, T)} = \sum_{j \in B_{(g)}} x_j \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p B_j^{(+)}. \end{aligned}$$

Тогда при очевидной справедливости для любого $k \in B_{(g)}$ выражения $\frac{dB_{kj}}{d \ln p} = 0$

отсюда достаточно просто выводятся формулы

$$\left(\frac{\partial B_k^{(+)}}{\partial \ln T} \right)_p = B_k^{(+, T)} + B_k^{(+, +)}, \quad \left(\frac{\partial B_k^{(+)}}{\partial \ln p} \right)_T = B_k^{(+, p)},$$

$$\left(\frac{\partial B^{(+)}}{\partial \ln T}\right)_p = 2B^{(+,T)} + B^{(+,+)}, \quad \left(\frac{\partial B^{(+)}}{\partial \ln p}\right)_T = 2B^{(+,p)},$$

$$\left(\frac{\partial B_k}{\partial \ln T}\right)_p = B_k^{(T)} + B_k^{(+)}, \quad (189)$$

$$\left(\frac{\partial B_k}{\partial \ln p}\right)_T = B_k^{(p)}, \quad (190)$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial \ln T}\right)_p = 2B^{(T)} + B^{(+)}, \quad (191)$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial \ln p}\right)_T = 2B^{(p)}, \quad (192)$$

что позволяет определить

$$\left(\frac{\partial \alpha_k}{\partial \ln p}\right)_T = 2(B^{(p)} - B_k^{(p)}), \quad (193)$$

$$\left(\frac{\partial \alpha_k}{\partial \ln T}\right)_p = 2(B^{(T)} - B_k^{(T)}) + (B^{(+)} - 2B_k^{(+)}). \quad (194)$$

Для замороженной смеси получается

$$\left(\frac{\partial B_k^{(+)}}{\partial \ln p}\right)_{T,f} = 0, \quad \left(\frac{\partial B_k^{(+)}}{\partial \ln T}\right)_{p,f} = B_k^{(+,+)}, \quad \left(\frac{\partial B^{(+)}}{\partial \ln p}\right)_{T,f} = 0, \quad \left(\frac{\partial B^{(+)}}{\partial \ln T}\right)_{p,f} = B^{(+,+)},$$

$$\left(\frac{\partial B_k}{\partial \ln T}\right)_{p,f} = B_k^{(+)}, \quad (195)$$

$$\left(\frac{\partial B_k}{\partial \ln p}\right)_{T,f} = 0, \quad (196)$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial \ln T}\right)_{p,f} = B^{(+)}, \quad (197)$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial \ln p}\right)_{T,f} = 0, \quad (198)$$

$$\left(\frac{\partial \alpha_k}{\partial \ln p}\right)_{T,f} = 0, \quad (199)$$

$$\left(\frac{\partial \alpha_k}{\partial \ln T}\right)_{p,f} = B^{(+)} - 2B_k^{(+)}. \quad (200)$$

Далее, если не оговорено иное, принимается, что вычисления производятся для осредненной модели, то есть при представлении

$$\int_0^p \psi(p) dp = p\psi(p). \quad (201)$$

Итак, из применения (201) к энтропии при определении (187) получается

$$A_S(p, T, \bar{n}) = pN \sum_{j \in B(g)} x_j \left(\frac{\partial \alpha_j(p, T, \bar{n})}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}},$$

что при учете вывода $\left(\frac{\partial \alpha_j}{\partial T}\right)_{p, \bar{n}} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \alpha_j}{\partial \ln T}\right)_{p, \bar{n}}$ и формулы (194) приводит к

новому представлению

$$A_S(p, T, \bar{n}) = \frac{p}{T} N \sum_{j \in B(g)} x_j (B^{(+)} - 2B_k^{(+)}) = -\frac{pNB^{(+)}}{T}. \quad (202)$$

Применительно к энтальпии при определении (188) получается

$$A_H(p, T, \bar{n}) = pN \sum_{j \in B(g)} x_j \left\{ T \left(\frac{\partial \alpha_j(p, T, \bar{n})}{\partial T} \right)_{p, \bar{n}} - \alpha_j(p, T, \bar{n}) \right\},$$

что при учете выражения

$$T(\alpha_k)_T - \alpha_k = (B^{(+)} - 2B_k^{(+)}) - (B - 2B_k) = (B^{(+)} - B) - 2(B_k^{(+)} - B_k)$$

обуславливает преобразование (188) к записи

$$\begin{aligned} A_H(p, T, \bar{n}) &= pN \sum_{j \in B(g)} x_j \left\{ (B^{(+)} - B) - 2(B_j^{(+)} - B_j) \right\} = \\ &= Np \left\{ \sum_{j \in B(g)} x_j B^{(+)} - 2 \sum_{j \in B(g)} x_j B_j^{(+)} - \sum_{j \in B(g)} x_j B + 2 \sum_{j \in B(g)} x_j B_j \right\} = pN(B - B^{(+)}). \quad (203) \end{aligned}$$

Применительно к энергии Гиббса при определении (186) получается

$$A_G(p, T, \bar{n}) = -pN \sum_{k \in B(g)} x_k \alpha_k(p, T, \bar{n}),$$

что при учете выражения $\sum_{k \in B(g)} x_k (-\alpha_k) = \sum_{k \in B(g)} x_k (-B + 2B_k) = B$ приводит к

преобразованию (186) к новой формуле

$$A_G(p, T, \bar{n}) = pNB. \quad (204)$$

Как известно [123], для объема термодинамической системы справедливы соотношения

- для термодинамической системы при учете уравнения состояния реального газа

$$V^{(r)} = \left(\frac{\partial G^{(r)}}{\partial p} \right)_{T, \bar{n}}, \quad (205)$$

- для термодинамической системы с идеальной газовой фазой

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \bar{n}}. \quad (206)$$

Из определения (183) и представлений (205)-(206) получается

$$V^{(r)} = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \bar{n}} + \left(\frac{\partial A_G}{\partial p} \right)_{T, \bar{n}}. \quad (207)$$

Из (207) в соответствии с (204) следует

$$V^{(r)} = V + NB, \quad (208)$$

а из (208) выводятся формулы вычисления частных производных

$$\left(\frac{\partial V^{(r)}}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial [NB]}{\partial T} \right)_p, \quad \left(\frac{\partial V^{(r)}}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial [NB]}{\partial p} \right)_T,$$

что при учете соответствующих определений приводит к формулам

$$\alpha_p^{(r)} = \frac{1}{V^{(r)}} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial [NB]}{\partial T} \right)_p \right], \quad \beta_T^{(r)} = \frac{1}{V^{(r)}} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial [NB]}{\partial p} \right)_T \right].$$

При формировании элементов таблицы конечных разностей для модели идеального газа в соответствии с (179)-(180) было получено

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T} \left[1 + \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T}\right)_p \right], \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{V}{p} \left[1 + \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p}\right)_T \right].$$

Тогда при учете соотношения $\left(\frac{\partial [NB]}{\partial \xi}\right)_\eta = N \left(\frac{\partial B}{\partial \xi}\right)_\eta + B \left(\frac{\partial N}{\partial \xi}\right)_\eta$ или

$$\left(\frac{\partial [NB]}{\partial \xi}\right)_\eta = \frac{N}{\xi} \left(\frac{\partial B}{\partial \ln \xi}\right)_\eta + \frac{BN}{\xi} \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln \xi}\right)_\eta$$

получается

$$\alpha_p^{(r)} = \frac{V}{V^{(r)}} \frac{1}{T} \left[1 + \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T}\right)_p \right] + \frac{N}{TV^{(r)}} \left(\frac{\partial B}{\partial \ln T}\right)_p + \frac{BN}{TV^{(r)}} \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T}\right)_p,$$

$$\beta_T^{(r)} = \frac{V}{V^{(r)}} \frac{1}{p} \left[1 - \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p}\right)_T \right] - \frac{N}{pV^{(r)}} \left(\frac{\partial B}{\partial \ln p}\right)_T - \frac{BN}{pV^{(r)}} \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p}\right)_T,$$

или

$$[\alpha_p T]^{(r)} = \frac{V}{V^{(r)}} \left[1 + \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T}\right)_p \right] + \frac{BN}{V^{(r)}} \left[1 + \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T}\right)_p \right] - \frac{BN}{V^{(r)}} + \frac{N}{V^{(r)}} \left(\frac{\partial B}{\partial \ln T}\right)_p,$$

$$[\beta_T p]^{(r)} = \frac{V}{V^{(r)}} \left[1 - \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p}\right)_T \right] + \frac{BN}{V^{(r)}} \left[1 - \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p}\right)_T \right] - \frac{BN}{V^{(r)}} - \frac{N}{V^{(r)}} \left(\frac{\partial B}{\partial \ln p}\right)_T.$$

Итак,

$$[\alpha_p T]^{(r)} = 1 + \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T}\right)_p - \frac{BN}{V^{(r)}} \left[1 - \frac{1}{B} \left(\frac{\partial B}{\partial \ln T}\right)_p \right],$$

$$[\beta_T p]^{(r)} = 1 - \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p}\right)_T - \frac{BN}{V^{(r)}} \left[1 + \frac{1}{B} \left(\frac{\partial B}{\partial \ln p}\right)_T \right]$$

или при определении $BN = V^{(r)} - \frac{R_0 TN}{p}$

$$[\alpha_p T]^{(r)} = 1 + \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T}\right)_p - \left(1 - \frac{R_0 TN}{pV^{(r)}}\right) \left[1 - \frac{1}{B} \left(\frac{\partial B}{\partial \ln T}\right)_p \right],$$

$$[\beta_T p]^{(r)} = 1 - \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln p}\right)_T - \left(1 - \frac{R_0 TN}{pV^{(r)}}\right) \left[1 + \frac{1}{B} \left(\frac{\partial B}{\partial \ln p}\right)_T \right].$$

Таким образом, при учете частных производных (189)-(200) получается

- для реагирующей термодинамической системы

$$[\alpha_p T]^{(r)} = [\alpha_p T] - \left(1 - \frac{R_0 T N}{p V^{(r)}}\right) \left[1 - \frac{2B^{(T)} + B^{(+)}}{B}\right], \quad (209)$$

$$[\beta_T p]^{(r)} = [\beta_T p] - \left(1 - \frac{R_0 T N}{p V^{(r)}}\right) \left[1 + \frac{2B^{(p)}}{B}\right], \quad (210)$$

- для замороженной термодинамической системы

$$[\alpha_p T]_f^{(r)} = 1 - \left(1 - \frac{R_0 T N}{p V^{(r)}}\right) \left[1 - \frac{B^{(+)}}{B}\right], \quad (211)$$

$$[\beta_T p]_f^{(r)} = \frac{R_0 T N}{p V^{(r)}}, \quad (212)$$

где формальные выражения вычисления $[\alpha_p T]$ и $[\beta_T p]$ имеют вид (179), (180).

Из определения $C_p^{(r)} = \left(\frac{\partial H^{(r)}}{\partial T}\right)_p$ и представления (185) выводится

- для реагирующей системы $C_p^{(r)} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial A_H}{\partial T}\right)_p$ или

$$C_p^{(r)} = C_p + \left(\frac{\partial A_H}{\partial T}\right)_p, \quad (213)$$

- для замороженной системы

$$C_{p_f}^{(r)} = C_{p_f} + \left(\frac{\partial A_H}{\partial T}\right)_{p,f}, \quad (214)$$

где для C_p и C_{p_f} справедливы, соответственно, выражения (181), (174). При

учете соотношения $\left(\frac{\partial [NB^{(+)}]}{\partial T}\right)_p = \frac{N}{T} \left(\frac{\partial B^{(+)}}{\partial \ln T}\right)_p + \frac{NB^{(+)}}{T} \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T}\right)_p$ из

$\left(\frac{\partial A_H}{\partial T}\right)_p = p \left\{ \left(\frac{\partial [NB]}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial [NB^{(+)}]}{\partial T}\right)_p \right\}$ получается

- для реагирующей системы

$$\left(\frac{\partial A_H}{\partial T}\right)_p = \frac{pN}{T} \left\{ \left[\left(\frac{\partial B}{\partial \ln T}\right)_p - \left(\frac{\partial B^{(+)}}{\partial \ln T}\right)_p \right] + \left(\frac{\partial \ln N}{\partial \ln T}\right)_p [B - B^{(+)}] \right\},$$

- для замороженной системы $\left(\frac{\partial A_H}{\partial T}\right)_{p,\bar{n}} = \frac{pN}{T} \left[\left(\frac{\partial B}{\partial \ln T}\right)_{p,\bar{n}} - \left(\frac{\partial B^{(+)}}{\partial \ln T}\right)_{p,\bar{n}} \right]$.

Таким образом, соотношения (213)-(214) приобретают вид

$$C_p^{(r)} = C_p + \frac{1}{T} \left\{ A_H [\alpha_p T - 1] + pN \left[\left(\frac{\partial B}{\partial \ln T}\right)_p - \left(\frac{\partial B^{(+)}}{\partial \ln T}\right)_p \right] \right\},$$

$$C_{p_f}^{(r)} = C_{p_f} + \frac{pN}{T} \left[\left(\frac{\partial B}{\partial \ln T}\right)_{p,\bar{n}} - \left(\frac{\partial B^{(+)}}{\partial \ln T}\right)_{p,\bar{n}} \right].$$

При учете формальных выражений вычисления частных производных (189)-(200)

получается $C_p^{(r)} = C_p + \frac{1}{T} \left\{ A_H [\alpha_p T - 1] + pN [2B^{(T)} + B^{(+)} - (2B^{(+,T)} + B^{(+,+)})] \right\}$ или

$$C_{p_f}^{(r)} = C_{p_f} + \frac{pN}{T} [B^{(+)} - B^{(+,+)}, \quad (215)$$

$$C_p^{(r)} = C_{p_f}^{(r)} + (C_p - C_{p_f}) + \frac{\alpha_p T - 1}{T} A_H + 2pN (B^{(T)} - B^{(+,T)}). \quad (216)$$

Известно [25], что справедливы соотношения

$$Cv^{(r)} = Cp^{(r)} - R_0 N \frac{([\alpha_p T]^{(r)})^2}{[\beta_T p]^{(r)}}, \quad (217)$$

$$Cv_f^{(r)} = Cp_f^{(r)} - R_0 N \frac{([\alpha_p T]_f^{(r)})^2}{[\beta_T p]_f^{(r)}}. \quad (218)$$

В соответствии с ранее описанными известными положениями получается

$$\chi^{(r)} = \frac{Cp^{(r)}}{Cv^{(r)}}, \quad (219)$$

$$\chi_f^{(r)} = \frac{Cp_f^{(r)}}{Cv_f^{(r)}}, \quad (220)$$

$$a^{(r)} = \sqrt{\frac{\chi^{(r)} p}{[\beta_T p]^{(r)} \rho^{(r)}}}, \quad (221)$$

$$a_f^{(r)} = \sqrt{\frac{\chi_f^{(r)} p}{[\beta_T p]_f^{(r)} \rho^{(r)}}}, \quad (222)$$

то есть используются соотношения, аналогичные формальным выражениям (69), (70), (177), (182), соответствующих учету уравнения состояния идеального газа. Согласно соотношениям (3), (44)-(45) выводятся завершающие формальные определения

$$\mu^{(r)} = \frac{m_T}{N^{(r)}}, \quad (223)$$

$$R^{(r)} = 10^{-3} \frac{R_0}{\mu^{(r)}}, \quad (224)$$

$$\rho^{(r)} = \frac{m_T}{V^{(r)}}. \quad (225)$$

1.5. Производные газодинамических функций при учете таблицы конечных разностей

Итак, расчет термо-газодинамических параметров сопла камеры ЖРД при задании в качестве газодинамического параметра $\psi^{(0)}$ числа Маха M_a (102) или геометрической степени расширения \bar{F}_a (103) основывается на решении системы уравнений (100)-(101). Учитывая, что M_a и \bar{F}_a достаточно просто вычисляются

при известных $p_a, T_a, \bar{n}_a \in \mathfrak{K}^{(0)}$, а также то, что уравнение (101) принадлежит семейству ограничений равновесного состояния $p, S_0 = const$, далее принимается возможным заменить систему уравнений (100)-(101) на одно уравнение $\psi(p, T^{(*)}) = \psi^{(0)}$, где $T^{(*)}$ есть точка минимума экстремальной задачи (117), определенной для равновесного состояния $p_a, S_0 = const$.

Анализ функциональных зависимостей для $M(p, s)$ и $\bar{F}(p, s)$ приводит к следующим соотношениям

$$\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial p}\right)_S = \frac{\bar{F}}{p} \left(\frac{\partial \ln \bar{F}}{\partial \ln p}\right)_S = -\frac{\bar{F}}{p} \left(\frac{\partial \ln(\rho w)}{\partial \ln p}\right)_S = \frac{\bar{F}}{p} \left\{ -\left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln p}\right)_S - \left(\frac{\partial \ln w}{\partial \ln p}\right)_S \right\},$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_S = \frac{M}{p} \left(\frac{\partial \ln M}{\partial \ln p}\right)_S = -\frac{M}{p} \left(\frac{\partial \ln\left(\frac{w}{a}\right)}{\partial \ln p}\right)_S = \frac{\bar{F}}{p} \left\{ -\left(\frac{\partial \ln w}{\partial \ln p}\right)_S + \left(\frac{\partial \ln a}{\partial \ln p}\right)_S \right\}.$$

Из таблицы 1 следуют формулы $\left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial \ln p}\right)_S = \frac{p}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)_S = \frac{p}{\rho a^2}$,

$$\left(\frac{\partial \ln w}{\partial \ln p}\right)_S = \frac{p}{w} \left(\frac{\partial w}{\partial p}\right)_S = \frac{p}{w} \frac{2 \left(-\frac{\partial I}{\partial p}\right)_S}{2 \sqrt{2} \frac{I_T - I}{\mu_T \times 1}} \frac{1}{\mu_T \times 1} = \frac{p - V}{w^2 m} = -\frac{p}{\rho w^2}.$$

Для скорости звука при условии $\left(\frac{\partial Cp}{\partial \ln p}\right)_S = \left(\frac{\partial \alpha_p T}{\partial \ln p}\right)_S = \left(\frac{\partial \beta_T p}{\partial \ln p}\right)_S = 0$ выводится

$$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial \ln p}\right)_S = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial \ln \chi}{\partial \ln p}\right)_S + \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln p}\right)_S + \left(\frac{\partial \ln(R10^3)}{\partial \ln p}\right)_S \right\},$$

где $\left(\frac{\partial \ln \chi}{\partial \ln p}\right)_S = -\left(\frac{\partial \ln C_v}{\partial \ln p}\right)_S = -\frac{1}{C_v} \left(\frac{\partial C_v}{\partial \ln p}\right)_S = -\frac{1}{C_v} \left\{ -\frac{[\alpha_p T]^2}{\beta_T p} \left(\frac{\partial (R10^3)}{\partial \ln p}\right)_S \right\}$ или

$$\left(\frac{\partial \ln \chi}{\partial \ln p}\right)_S = (\chi - 1) \left(\frac{\partial \ln(R10^3)}{\partial \ln p}\right)_S. \text{ Итак,}$$

$$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial \ln p}\right)_S = \frac{1}{2} \left\{ (\chi - 1) \left(\frac{\partial \ln R10^3}{\partial \ln p}\right)_S + \left(\frac{\partial \ln R10^3}{\partial \ln p}\right)_S + \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln p}\right)_S \right\}.$$

или $\left(\frac{\partial \ln a}{\partial \ln p}\right)_S = \frac{1}{2} \left\{ \chi \left(\frac{\partial \ln R10^3}{\partial \ln p}\right)_S + \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln p}\right)_S \right\}$. Из таблицы конечных разностей

получается $\left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln p}\right)_S = \frac{T}{p} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\alpha_p T}{C_p} \frac{pV}{T}$ и

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln R10^3}{\partial \ln p}\right)_S &= -\left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln p}\right)_S = -\left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln p}\right)_T - \left(\frac{\partial \ln \mu}{\partial \ln T}\right)_p \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln p}\right)_S = \\ &= (1 - \beta_T p) + \frac{\alpha_p T}{C_p} \frac{pV}{T} (\alpha_p T - 1). \end{aligned}$$

Из представления $\frac{pV}{T} = R10^3$ и определения $C_v = C_p - R10^3 \frac{[\alpha_p T]^2}{\beta_T p}$ выводится

$$\begin{aligned} R10^3 \frac{\alpha_p T}{C_p} &= \frac{\chi - 1}{\chi} \frac{\beta_T p}{\alpha_p T}, \quad \left(\frac{\partial \ln T}{\partial \ln p}\right)_S = \frac{T}{p} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{\alpha_p T}{C_p} R10^3 = \frac{\chi - 1}{\chi} \frac{\beta_T p}{\alpha_p T} \\ \left(\frac{\partial \ln R10^3}{\partial \ln p}\right)_S &= (1 - \beta_T p) + \frac{\chi - 1}{\chi} \frac{\beta_T p}{\alpha_p T} (\alpha_p T - 1). \end{aligned}$$

Следовательно, $\left(\frac{\partial \ln a}{\partial \ln p}\right)_S = \frac{1}{2} \left\{ \chi \left[(1 - \beta_T p) + \frac{\chi - 1}{\chi} \frac{\beta_T p}{\alpha_p T} (\alpha_p T - 1) \right] + \frac{\chi - 1}{\chi} \frac{\beta_T p}{\alpha_p T} \right\}$ или

$\left(\frac{\partial \ln a}{\partial \ln p}\right)_S = \frac{1}{2} \left\{ \chi - \beta_T p \left[1 + \frac{(\chi - 1)^2}{\chi \alpha_p T} \right] \right\}$. Таким образом, справедливы выражения

$$\left(\frac{\partial \bar{F}}{\partial p}\right)_S = \frac{\bar{F}}{p} \left\{ \frac{p}{\rho w^2} - \frac{p}{\rho a^2} \right\} = \frac{\bar{F}}{\rho w^2} \left(1 - \frac{w^2}{a^2} \right) = \frac{\bar{F} f}{w} (1 - M^2) = \frac{\bar{F}^2}{w} f_* (1 - M^2), \quad (226)$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_S = -\frac{M}{\rho w^2} - \frac{M}{2p} \left\{ \chi - \beta_T p \left[1 + \frac{(\chi - 1)^2}{\chi \alpha_p T} \right] \right\}. \quad (227)$$

2. ВАРИАЦИОННЫЕ ПРИНЦИПЫ МЕХАНИКИ КАК ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ ОСНОВА РАСЧЕТА ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССОВ

Анализ работоспособности и исследование эффективности разработанных методов и средств осуществляется на основе исследования параметров продуктов сгорания топлив, включающих в свой состав такие компоненты, как O_2 , AT , Воздух, H_2 , $НДМГ$, $PG-1$, Этиловый спирт ($95\%C_2H_5OH + 5\%H_2O$)[5-8] (таблица 3).

2.1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ

В процессе описания математических моделей было подчеркнуто, что решение экстремальных задач для состояний $p_0, H_0 = const$ и $p_0, S_0 = const$ основывается, в частности, на поиске температуры T в пределах температурного интервала $[\underline{T}, \bar{T}]$ существования термодинамической системы в целом. В то же время анализ математических свойств множеств, функций и задач происходил при предположении, что каждое из веществ $j \in B$ определено по своим свойствам во всех точках температурного интервала $[\underline{T}, \bar{T}]$ существования, то есть интервал $[\underline{T}_j, \bar{T}_j]$ и интервал $[\underline{T}, \bar{T}]$ для любого вещества $j \in B$ совпадают. Как показывает анализ известных данных по свойствам веществ, для большинства термодинамических систем это невозможно, то есть существует, по крайней мере одно, молекулярное вещество $j \in B$ в газообразном состоянии, для которого

справедливо отношение $[T_j, \bar{T}_j] \neq [T, \bar{T}]$.

Таблица 3 – Параметры компонентов топлив

Компонент	Энтальпия, $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	Химическая формула условной молекулы
O2	-398,300	O _{62,50234}
АТ	-212,500	N _{21,73653} O _{43,47306}
Воздух	1,046	Ar _{,3204969} C _{,0104531} N _{53,92632} O _{14,48438}
H2	-4353,900	H _{992,1619}
НДМГ	823,600	C _{33,55040} H _{132,9591} N _{33,05679}
РГ – 1	-1958,100	C _{71,51821} H _{139,8896}
Этиловый спирт	-6495,700	C _{41,24266} H _{129,2788} O _{23,39676}

Решение проблемы видится во введении понятия условное существование вещества $j \in B$, при котором для любой температуры $T \notin [T_j, \bar{T}_j]$ справедливо отношение $n_j = 0$. На рисунках 17–24 представлены результаты расчета логарифма мольной доли $\ln x_j$, приведенного химического потенциала $\bar{\mu}_j(p, T, \bar{n})$ для веществ $j \in B_{(g)}$. Как следует из рисунков, наименьшей мольной доле x_j соответствует наибольший приведенный химический потенциал $\bar{\mu}_j(p, T, \bar{n})$. Для обеспечения справедливости отношения $n_j = 0$ и в соответствии со структурами описанных ранее классических математических моделей, а также в согласии с известными математическими положениями о минимуме функции постулируется: в качестве химического потенциала $\mu_j(p, T, \bar{n})$ вещества j при $T \notin [T_j, \bar{T}_j]$ принимается чрезвычайно большое число G^∞ , удовлетворяющее неравенству $G^\infty \gg \max_{k \in B} G_k$. Пусть для вещества $j \in B$ определено условное существование

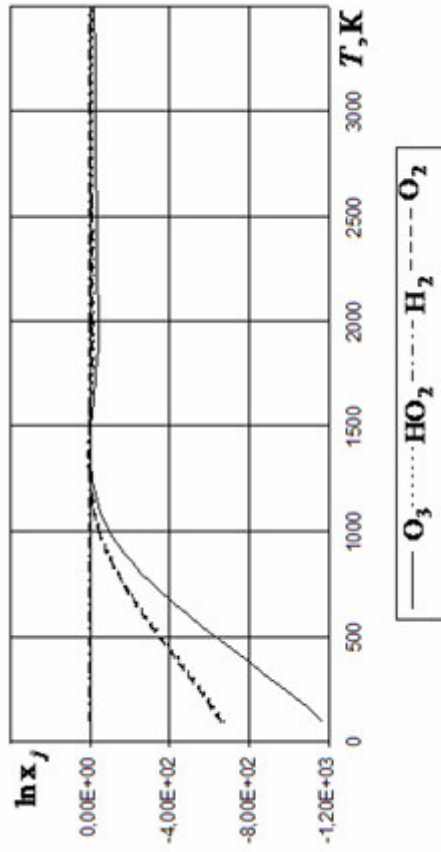


Рисунок 17 – Зависимость $\ln x_j$ от T , $p = 100$ кПа;
топливо $O_2 + H_2$, $\alpha_{ок} = 0,3$

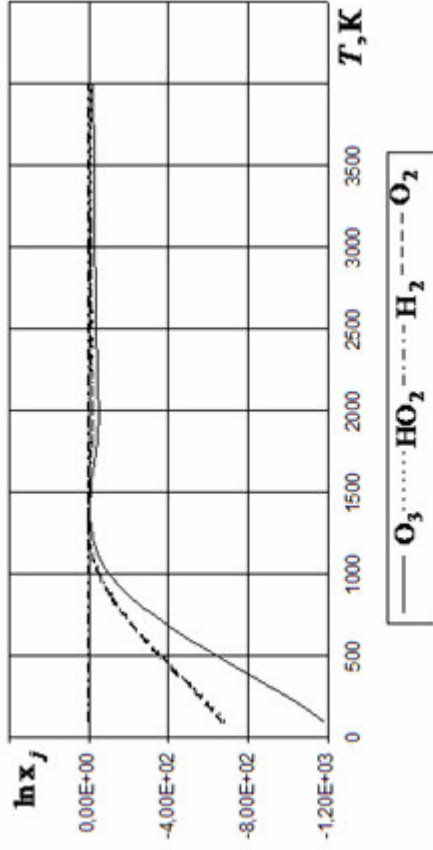


Рисунок 18 – Зависимость $\ln x_j$ от T , $p = 5000$ кПа;
топливо $O_2 + H_2$, $\alpha_{ок} = 0,3$

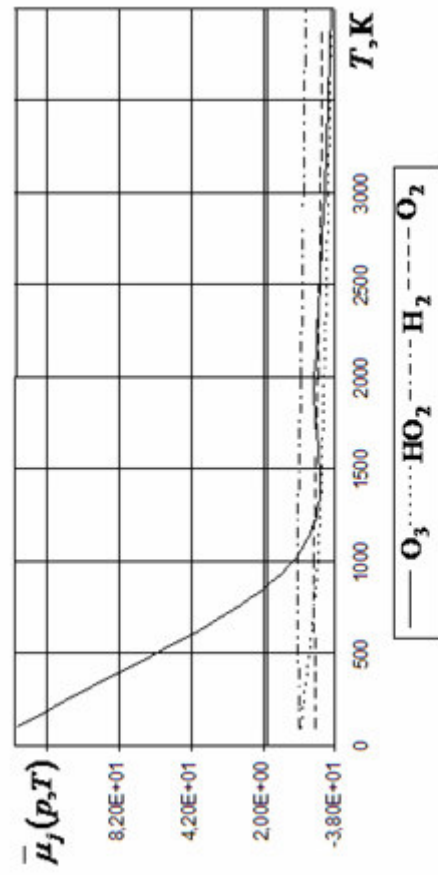


Рисунок 19 – Зависимость $\bar{\mu}_j(p, T)$ от T , $p = 100$ кПа;
топливо $O_2 + H_2$, $\alpha_{ок} = 0,3$

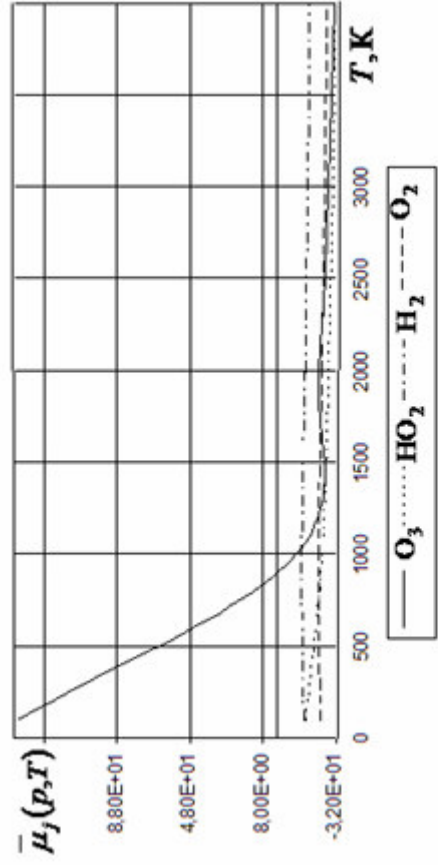


Рисунок 20 – Зависимость $\bar{\mu}_j(p, T)$ от T , $p = 5000$ кПа;
топливо $O_2 + H_2$, $\alpha_{ок} = 0,3$

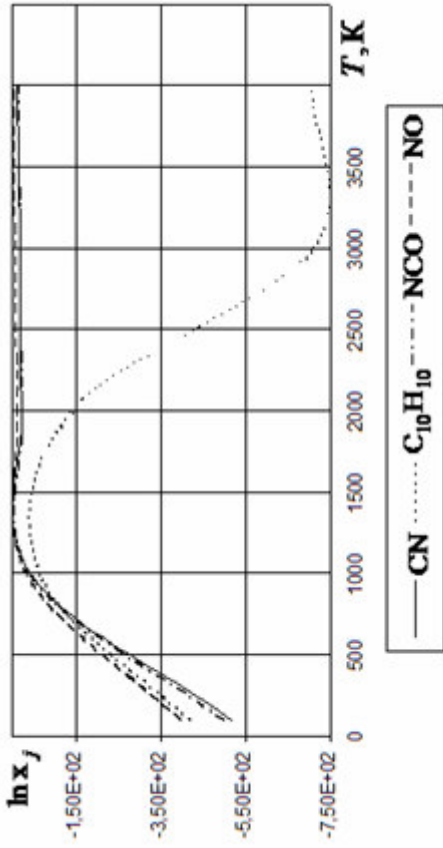


Рисунок 21 – Зависимость $\ln x_j$ от T , $p = 100$ кПа ;
 ТОПЛИВО АТ + НДМГ , $\alpha_{ок} = 0,3$

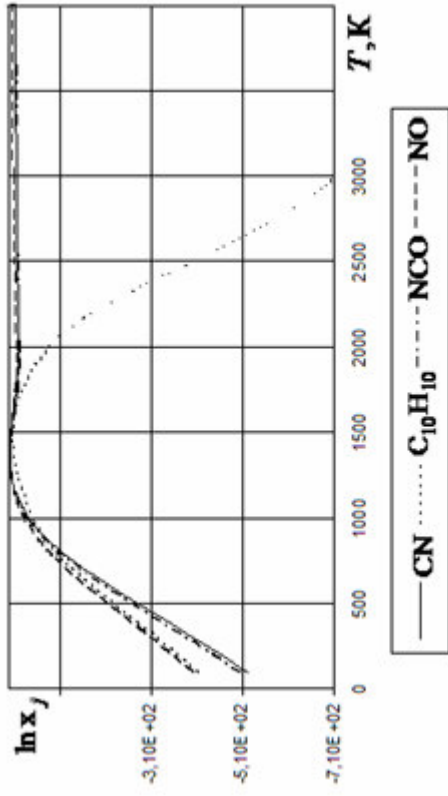


Рисунок 22 – Зависимость $\ln x_j$ от T , $p = 5000$ кПа ;
 ТОПЛИВО АТ + НДМГ , $\alpha_{ок} = 0,3$

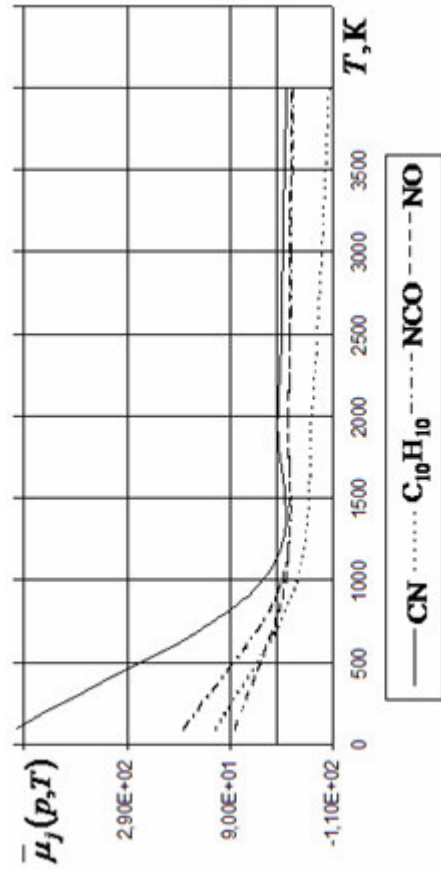


Рисунок 23 – Зависимость $\bar{\mu}_j(p,T)$ от T , $p = 100$ кПа ;
 ТОПЛИВО АТ + НДМГ , $\alpha_{ок} = 0,3$

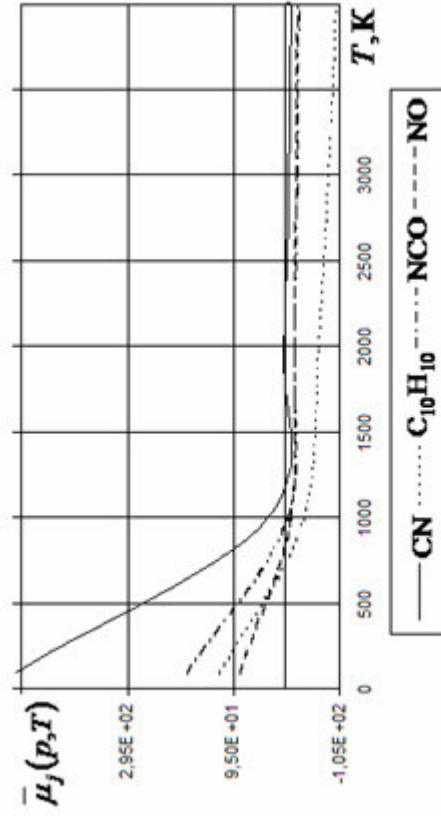


Рисунок 24 – Зависимость $\bar{\mu}_j(p,T)$ от T , $p = 5000$ кПа ;
 ТОПЛИВО АТ + НДМГ , $\alpha_{ок} = 0,3$

данной при данной температуре T и пусть термодинамические свойства представляются функциями: условная энтальпия $\phi_j^{(H)}(T)$, условная энтропия $\phi_j^{(S)}(T)$ и условная теплоемкость $\phi_j^{(Cp)}(T)$ при $p = const$, определяемыми по аналогии с (10)-(13) в виде

$$\phi_j^{(H)}(T) = H_j(\bar{T}_j) + \int_{\bar{T}_j}^T \phi_j^{(Cp)}(T) dT, \quad (228)$$

$$\phi_j^{(S)}(T) = S_j(\bar{T}_j) + \int_{\bar{T}_j}^T \frac{\phi_j^{(Cp)}(T)}{T} dT, \quad (229)$$

где

$$\frac{d\phi_j^{(Cp)}(T)}{dT} = \alpha_j^{(0)} + \alpha_j^{(1)}T \quad (230)$$

при $\phi_j^{(Cp)}(\bar{T}_j) = Cp_j(\bar{T}_j)$ и $T \in [\bar{T}_j, \bar{T}]$. Обозначения $\underline{t} = \bar{T}_j$, $\bar{t} = \bar{T}$ позволяют представить результат интегрирования уравнения (230) в виде

$$\phi_j^{(Cp)}(T) = \phi_j^{(Cp)}(\underline{t}) + \alpha_j^{(0)}(T - \underline{t}) + \alpha_j^{(1)} \frac{T^2 - \underline{t}^2}{2}. \quad (231)$$

Далее принимается справедливой система уравнений

$$\alpha_j^{(0)} + \alpha_j^{(1)}\underline{t} = c_j^{(0)}, \quad (232)$$

$$\alpha_j^{(0)} + \alpha_j^{(1)}\bar{t} = c_j^{(0)}\zeta, \quad (233)$$

где $\zeta \neq 1$. Замена формул для параметров $\alpha_j^{(0)}$, $\alpha_j^{(1)}$ в определении функции

$\phi_j^{(Cp)}(T)$ на решение системы уравнений (232)-(233) вида $\alpha_j^{(1)} = c_j^{(0)} \frac{\zeta - 1}{\bar{t} - \underline{t}}$ и

$\alpha_j^{(0)} = c_j^{(0)} \frac{\bar{t} - \underline{t}\zeta}{\bar{t} - \underline{t}}$ обеспечивает преобразование (231) к записи

$$\phi_j^{(Cp)}(T) = \phi_j^{(Cp)}(\underline{t}) + c_j^{(0)} \frac{\bar{t} - \underline{t}\zeta}{\bar{t} - \underline{t}} (T - \underline{t}) + c_j^{(0)} \frac{\zeta - 1}{\bar{t} - \underline{t}} \frac{T^2 - \underline{t}^2}{2}$$

или $\phi_j^{(Cp)}(T) = \sum_{l=0}^2 \bar{Cp}_j^{(l)}(\zeta) T^l$, где

$$\bar{C}p_j^{(0)}(\zeta) = \phi_j^{(Cp)}(\underline{t}) - c_j^{(0)} \underline{t} \frac{\bar{t} - \underline{t}\zeta}{\bar{t} - \underline{t}} - c_j^{(0)} \frac{\zeta - 1}{\bar{t} - \underline{t}} \cdot \frac{\underline{t}^2}{2}$$

или

$$\bar{C}p_j^{(0)}(\zeta) = \phi_j^{(Cp)}(\underline{t}) + c_j^{(0)} \frac{\underline{t}}{\bar{t} - \underline{t}} \frac{(\zeta + 1)\underline{t} - 2\bar{t}}{2},$$

$$\bar{C}p_j^{(1)}(\zeta) = c_j^{(0)} \frac{\bar{t} - \underline{t}\zeta}{\bar{t} - \underline{t}}, \quad \bar{C}p_j^{(2)}(\zeta) = c_j^{(0)} \frac{\zeta - 1}{\bar{t} - \underline{t}} \cdot \frac{1}{2}.$$

Отсюда при учете (228)-(229) получается

$$\phi_j^{(H)}(T) = H_j(\underline{t}) + \sum_{l=0}^2 \bar{C}p_j^{(l)}(\zeta) \frac{T^{l+1} - \underline{t}^{l+1}}{l+1},$$

$$\phi_j^{(S)}(T) = S_j(\underline{t}) + \bar{C}p_j^{(0)}(\zeta) \{\ln T - \ln \underline{t}\} + \sum_{l=1}^2 \bar{C}p_j^{(l)}(\zeta) \frac{T^l - \underline{t}^l}{l}$$

или $\phi_j^{(H)}(T) = \sum_{l=0}^3 \bar{H}_j^{(l)}(\zeta) T^l$, $\phi_j^{(S)}(T) = \bar{S}_j^{(*)}(\zeta) \ln T + \sum_{l=0}^2 \bar{S}_j^{(l)}(\zeta) T^l$, где

$$\bar{H}_j^{(0)}(\zeta) = H_j(\underline{t}) - \sum_{l=0}^2 \bar{C}p_j^{(l)}(\zeta) \frac{\underline{t}^{l+1}}{l+1}, \quad \bar{S}_j^{(0)}(\zeta) = S_j(\underline{t}) - \bar{C}p_j^{(0)}(\zeta) \ln \underline{t} - \sum_{l=1}^2 \bar{C}p_j^{(l)}(\zeta) \frac{\underline{t}^l}{l},$$

$$\bar{H}_j^{(1)}(\zeta) = \bar{C}p_j^{(0)}(\zeta), \quad \bar{H}_j^{(2)}(\zeta) = \frac{\bar{C}p_j^{(1)}(\zeta)}{2}, \quad \bar{H}_j^{(3)}(\zeta) = \frac{\bar{C}p_j^{(2)}(\zeta)}{3},$$

$$\bar{S}_j^{(*)}(\zeta) = \bar{C}p_j^{(0)}(\zeta), \quad \bar{S}_j^{(1)}(\zeta) = \bar{C}p_j^{(1)}(\zeta), \quad \bar{S}_j^{(2)}(\zeta) = \frac{\bar{C}p_j^{(2)}(\zeta)}{2}.$$

Пусть $\phi_j^{(G)}(T)$ представляет условный химический потенциал, то есть справедлива запись $\phi_j^{(G)}(T) = \phi_j^{(H)}(T) - T\phi_j^{(S)}(T)$. Отсюда выводится соотношение

$$\phi_j^{(G)}(T) = \bar{G}_j^{(*)}(\zeta) T \ln T + \sum_{l=0}^3 \bar{G}_j^{(l)}(\zeta) T^l, \quad \text{где}$$

$$\bar{G}_j^{(0)}(\zeta) = \bar{H}_j^{(0)}(\zeta), \quad \bar{G}_j^{(*)}(\zeta) = \bar{S}_j^{(1)}(\zeta), \quad \bar{G}_j^{(l)}(\zeta) = \bar{H}_j^{(l)}(\zeta) - \bar{S}_j^{(l-1)}(\zeta), \quad l=1,2,3.$$

Структуризация вида $\bar{C}p_j^{(i)}(\zeta) = \bar{C}p_j^{(i,1)} + \zeta \bar{C}p_j^{(i,2)}$, где $i=1,2,\dots,3$ и

$$\begin{aligned}\bar{C}p_j^{(1,0)} &= \phi_j^{(Cp)}(\underline{t}) + c_j^{(0)} \frac{\underline{t}}{\bar{t} - \underline{t}} \left(\frac{\underline{t}}{2} - \bar{t} \right), \quad \bar{C}p_j^{(1,1)} = c_j^{(0)} \frac{\underline{t}^2}{2(\bar{t} - \underline{t})}, \quad \bar{C}p_j^{(2,0)} = c_j^{(0)} \frac{\bar{t}}{\bar{t} - \underline{t}}, \\ \bar{C}p_j^{(2,1)} &= -c_j^{(0)} \frac{\underline{t}}{\bar{t} - \underline{t}}, \quad \bar{C}p_j^{(3,0)} = -c_j^{(0)} \frac{1}{2(\bar{t} - \underline{t})}, \quad \bar{C}p_j^{(3,1)} = c_j^{(0)} \frac{1}{2(\bar{t} - \underline{t})}.\end{aligned}$$

обеспечивает представления

$$\phi_j^{(G)}(T) = v_j^{(0)}(T) + \zeta v_j^{(1)}(T),$$

$$\phi_j^{(H)}(T) = \varphi_j^{(0)}(T) + \zeta \varphi_j^{(1)}(T), \quad \phi_j^{(S)}(T) = \psi_j^{(0)}(T) + \zeta \psi_j^{(1)}(T),$$

где для любого $k = 0, 1$ справедливо $v_j^{(k)}(T) = \varphi_j^{(k)}(T) - T \psi_j^{(k)}(T)$, причем,

$$\varphi_j^{(k)}(T) = \sum_{l=0}^3 \varphi_j^{(l,k)} T^l, \quad \psi_j^{(k)}(T) = \psi_j^{(*,k)} \ln T + \sum_{l=0}^2 \psi_j^{(l,k)} T^l$$

при

$$\varphi_j^{(0,k)}(\zeta) = H_j(\underline{t}) - \sum_{l=0}^2 \bar{C}p_j^{(l,k)}(\zeta) \frac{\underline{t}^{l+1}}{l+1},$$

$$\psi_j^{(0,k)}(\zeta) = S_j(\underline{t}) - \bar{C}p_j^{(0)}(\zeta) \ln \underline{t} - \sum_{l=1}^2 \bar{C}p_j^{(l,k)}(\zeta) \frac{\underline{t}^l}{l},$$

$$\varphi_j^{(1,k)}(\zeta) = \bar{C}p_j^{(0,k)}, \quad \psi_j^{(1,k)}(\zeta) = \bar{C}p_j^{(1,k)}, \quad \psi_j^{(*,k)}(\zeta) = \bar{C}p_j^{(0,k)},$$

$$\psi_j^{(2,k)}(\zeta) = \frac{\bar{C}p_j^{(1,k)}}{2}, \quad \varphi_j^{(2,k)}(\zeta) = \frac{\bar{C}p_j^{(1,k)}}{2}, \quad \varphi_j^{(3,k)}(\zeta) = \frac{\bar{C}p_j^{(2,k)}}{3}.$$

Итак, базис формирования всех формальных выражений составляют два параметра: $c_j^{(0)}$ и ζ .

Коэффициент $c_j^{(0)}$ представляет производную от теплоемкости и поэтому

вычисляется в форме $c_j^{(0)} = \pm \left| \left(\frac{\partial C p_j(T)}{\partial T} \right)_{T=\underline{t}} \right|$, где знак подбирается из условия

возможного обеспечения положительности условного химического потенциала, а

параметр ζ является решением уравнения $v_j^{(0)}(\bar{t}) + \zeta v_j^{(1)}(\bar{t}) = G^{(\infty)}$.

На основе представления, что любой процесс распада вещества

характеризуется как непрерывностью, так и некоторой длительностью, далее принимается, что существует такое $\varepsilon_T > 0$, что на интервале $[\bar{T}_j, \bar{T}_j + \varepsilon_T]$ данное вещество $j \in B$ продолжает существовать, но в неприемлемых для термодинамики количествах, причем, $\varepsilon_T \leq 5K$. Таким образом, интервал условного существования $[\bar{T}_j, \bar{T}]$ разбивается на три промежутка: нулевой $[\bar{T}_j, \bar{T}_j + \varepsilon]$, первый $[\bar{T}_j + \varepsilon, \bar{T}_j + \varepsilon_T]$ и второй $[\bar{T}_j + \varepsilon_T, \bar{T}]$, где свойства вещества на интервале $[\bar{T}_j, \bar{T}_j + \varepsilon]$ вычисляются на основе экстраполяции функций на интервале $[\bar{T}_j - \varepsilon, \bar{T}_j]$, где $\varepsilon = 0,001K$.

Для каждого из интервалов $[\bar{T}_j + \varepsilon, \bar{T}_j + \varepsilon_T]$, $[\bar{T}_j + \varepsilon_T, \bar{T}]$ вычисляются свои условные функции, например, для первого интервала функции $\phi_j^{(Cp,1)}(T)$, $\phi_j^{(H,1)}(T)$, $\phi_j^{(S,1)}(T)$, $\phi_j^{(G,1)}(T)$, а для второго интервала функции $\phi_j^{(Cp,2)}(T)$, $\phi_j^{(H,2)}(T)$, $\phi_j^{(S,2)}(T)$, $\phi_j^{(G,2)}(T)$, удовлетворяющие условиям

- на первом интервале ($\Delta_{G^{(\infty)}}$ - достаточно малое число)

$$\phi_j^{(Cp,1)}(\bar{t}) = \phi_j^{(Cp,2)}(\underline{t}), \quad \phi_j^{(H,1)}(\bar{t}) = \phi_j^{(H,2)}(\underline{t}),$$

$$c_j^{(0)} = \pm \left| \left(\frac{\partial Cp_j(T)}{\partial T} \right)_{T=\underline{t}} \right|, \quad v_j^{(0,1)}(\bar{t}) + \zeta v_j^{(1,1)}(\bar{t}) = G^{(\infty)} - \Delta_{G^{(\infty)}},$$

- на втором интервале

$$\phi_j^{(S,1)}(\bar{t}) = \phi_j^{(S,2)}(\underline{t}), \quad \phi_j^{(G,1)}(\bar{t}) = \phi_j^{(G,2)}(\underline{t}),$$

$$c_j^{(0)} = \pm \left| \left(\frac{\partial \phi_j^{(Cp,1)}(T)}{\partial T} \right)_{T=\underline{t}} \right|, \quad v_j^{(0,2)}(\bar{t}) + \zeta v_j^{(1,2)}(\bar{t}) = G^{(\infty)}.$$

На рисунках 25–28 отображены результаты расчета условных функций. Как видно из рисунков, действительно, за достаточно малый второй температурный промежуток (около 5 К) удается достичь чрезвычайно больших по модулю значений соответствующих функций.

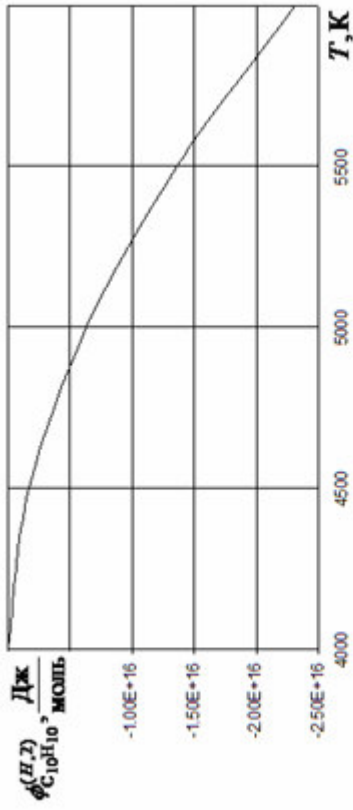


Рисунок 25 – Зависимость $\phi_{C_{10}H_{10}}^{(H,2)}$ от T , $p = 100$ кПа

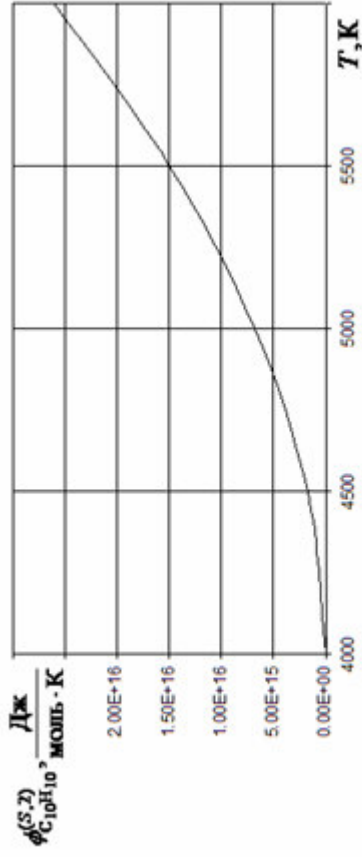


Рисунок 26 – Зависимость $\phi_{C_{10}H_{10}}^{(S,2)}$ от T , $p = 100$ кПа

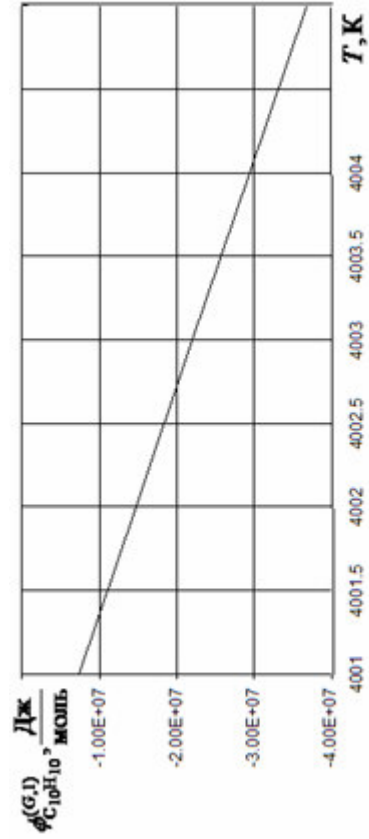


Рисунок 27 – Зависимость $\phi_{C_{10}H_{10}}^{(G,1)}$ от T , $p = 100$ кПа

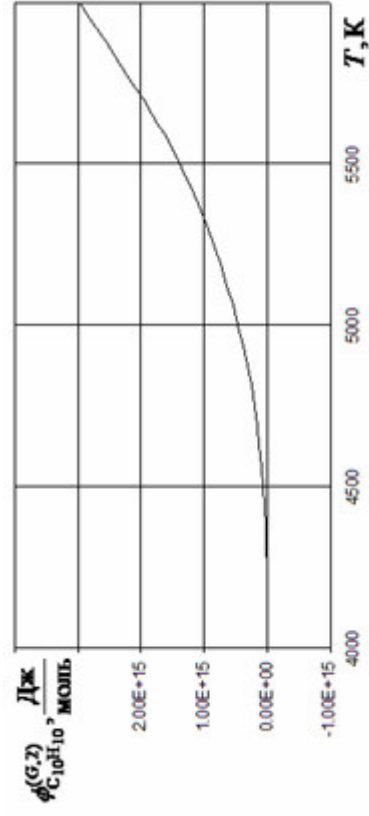


Рисунок 28 – Зависимость $\phi_{C_{10}H_{10}}^{(G,2)}$ от T , $p = 100$ кПа

2.2. Процесс нагрева до заданных $p_0, T_0 = const$

Математическая модель состояния смеси веществ в точке завершения процесса нагрева до заданных p_0, T_0 (или равновесного состояния $p_0, T_0 = const$) представляется задачей вариационного исчисления вида

$$\min_{\bar{G} \in \{\bar{G}_{B(c)^*}\}} \int_{N_{\min}}^{N_{\max}} \bar{G}(p_0, T_0, \bar{q}) dN, \text{ где точки каждой кривой } \bar{G}_{B(c)^*}, \text{ соответствующей}$$

фиксированному составу множества конденсированных веществ $B_{(c)}^{(*)}$, представляются решением экстремальной задачи (115) для множества значений $N \in [N_{\min}, N_{\max}]$. В то же время решение задачи (115) классической математической модели для фиксированного множества $B_{(c)}^{(*)}$ при условии вариативности N позволяет получить точку минимума на любой кривой $\bar{G}_{B(c)^*}$.

Итак, классическая математическая модель равновесного состояния $p_0, T_0 = const$ (или $p, T = const$) фундаментально представляется экстремальной задачей

$$\min_{\bar{q} \in Q^{(0)}} \bar{G}(p, T, \bar{q}), \quad (234)$$

где

$$\bar{G}(p, T, \bar{q}) = \sum_{j \in B_{(g)}} v_j \bar{G}_j(p, T, \bar{q}) + \sum_{j \in B_{(c)}^{(*)}} n_j \bar{G}_j(T) \quad (235)$$

и где задача (234)-(235) относится ко множеству задач выпуклого программирования. Задача (234) имеет решение, если множество $Q^{(0)}$ не пусто, то есть существует, по крайней мере одна, точка $\bar{q}^{(0)} = (N^{(0)}, \dots, v_j^{(0)}, \dots, n_k^{(0)}, \dots) \in Q$, $j \in B_{(g)}$, $k \in B_{(c)}^{(*)}$, являющаяся решением системы уравнений (104)-(105). Задача решения системы уравнений (104)-(105) относится к классу задач линейного

программирования и, следовательно, задача поиска точки $\bar{q}^{(0)} \in Q$ решается с помощью симплекс-метода [13, 20, 32, 51, 55]. Однако, исходя из принятых ограничений системы, очевидно положить возможность вычисления координат точки $\bar{q}^{(0)}$ или точки $\bar{q}^{(0),(0)}$ - начального приближения для симплекс-метода с помощью соотношений

$$v_i^{(0)} = b_i, \quad i \in A_{(g)}, \quad (236)$$

$$v_j^{(0)} = 0, \quad j \in M_{(g)}, \quad (237)$$

$$n_j^{(0)} = 0, \quad j \in B_{(c)}^{(*)}, \quad (238)$$

откуда выводится

$$N^{(0)} = \sum_{i \in X} b_i. \quad (239)$$

Известно, что в качестве эффективных методов решения задач выпуклого программирования выступают метод неопределенных множителей Лагранжа и метод условного градиента [20]. Поиск минимума (234) методом неопределенных множителей Лагранжа основывается на введении функции Лагранжа

$$L(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}) = \bar{G}(p, T, \bar{q}) + \lambda_0 \varphi_N(\bar{q}) + \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} \lambda_i \varphi_i(\bar{q}) + \sum_{i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}} \lambda_i \varphi_i(\bar{q}),$$

где

$$\varphi_N(\bar{q}) = \sum_{k \in B_{(g)}} v_k - N,$$

$$\varphi_i(\bar{q}) = \sum_{j \in M_{(g)}} a_{ij} v_j + \sum_{j \in M_{(c)}^{(*)}} a_{ij} n_j + v_i - b_i, \quad i \in A_{(g)}^{(0)},$$

$$\varphi_i(\bar{q}) = \sum_{j \in M_{(g)}} a_{ij} v_j + \sum_{j \in M_{(c)}^{(*)}} a_{ij} n_j + v_i + \sum_{l \in \Gamma_i} n_l - b_i, \quad i \in A_{(g)}^{(\Gamma)},$$

$M_{(c)}^{(*)} \subset B_{(c)}^{(*)}$, $\Gamma_k \subset B_{(c)}^{(*)}$ для любого $k \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$, и формулировании экстремальной задачи

$$\min_{\bar{\lambda}, \bar{q} \in Q} L(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}), \quad (240)$$

где $\bar{\lambda} = (\lambda_0, \dots, \lambda_i, \dots)$, $i \in X$. Решение задачи (240) сводится к решению системы уравнений

$$\varphi_N(\bar{q}) = 0, \quad (241)$$

$$\varphi_i(\bar{q}) = 0, \quad i \in A_{(g)}^{(0)}, \quad (242)$$

$$\varphi_i(\bar{q}) = 0, \quad i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad (243)$$

$$u_N(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}) = 0, \quad (244)$$

$$u_j(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}) = 0, \quad j \in B_{(g)}, \quad (245)$$

$$u_{jl}(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}) = 0, \quad l \in \Gamma_j, \quad j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad (246)$$

где

$$u_N(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}) = L'_N(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}) = -1 - \lambda_0,$$

$$u_j(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}) = L'_{v_j}(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}) = \bar{G}_j(p, T) + \ln v_j - \ln N +$$

$$+ 1 + \lambda_0 + \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ij} \lambda_i + \sum_{i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}} a_{ij} \lambda_i, \quad j \in M_{(g)},$$

$$u_i(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}) = L'_{v_i}(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}) = \bar{G}_i(p, T) + \ln v_i - \ln N + 1 + \lambda_0 + \lambda_i, \quad i \in A_{(g)},$$

$$u_{jl}(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}) = L'_{n_l}(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}) = \bar{G}_l(T) + \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ij} \lambda_i + \sum_{i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}} a_{ij} \lambda_i, \quad l \in \Gamma_j, \quad j \in M_{(g)}^{(\Gamma)},$$

$$u_{il}(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}) = L'_{n_l}(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}) = \bar{G}_l(T) + \lambda_i, \quad l \in \Gamma_i, \quad i \in A_{(g)}^{(\Gamma)},$$

и $\Gamma_k \subseteq B_{(c)}^{(*)}$ для любого $k \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$.

Пусть во множестве $A_{(g)}^{(\Gamma)}$ выделен элемент i , тогда очевидно, что система уравнений (245)-(246) включает соотношения

$$\bar{G}_i(p, T) + \ln v_i - \ln N + 1 + \lambda_0 + \lambda_i = 0, \quad (247)$$

$$\bar{G}_l(T) + \lambda_i = 0, \quad l \in \Gamma_i. \quad (248)$$

Из уравнений (247)-(248) выводится, что для любых двух веществ $l_1, l_2 \in \Gamma_i$ (естественно при условии, что количество элементов во множестве Γ_i больше

одного) и для соответствующего атомарного вещества $i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}$ выполняются уравнения

$$\bar{G}_{l_1}(T) + \lambda_i = 0,$$

$$\bar{G}_{l_2}(T) + \lambda_i = 0.$$

Итак, если для задачи (240) найдено решение, то это решение должно удовлетворять равенству $\bar{G}_{l_1}(T) = \bar{G}_{l_2}(T)$ для каждой пары конденсированных веществ $l_1, l_2 \in \Gamma_i$, где $i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}$, то есть метод неопределенных множителей Лагранжа обеспечивает справедливость дополнительного условия математической модели - условия равенства химических потенциалов для атомарных конденсированных веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях. Из уравнений (247)-(248) также следует корректность определений

$$\lambda_i = -[\bar{G}_i(p, T) + \ln v_i - \ln N + 1 + \lambda_0], \quad i \in A_{(g)}, \quad (249)$$

$$\lambda_i = -\bar{G}_l(T), \quad l \in \Gamma_i, \quad i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}. \quad (250)$$

Из уравнений (249)-(250) для $l \in \Gamma_i$, где $i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}$, выводится

$$\bar{G}_i(p, T) + \ln v_i - \ln N + 1 + \lambda_0 = \bar{G}_l(T). \quad (251)$$

Пусть определено множество $\mathfrak{S} = \{\bar{\chi} \mid \bar{\chi} = (\lambda_0, \bar{q}), \lambda_0 \in [\underline{\lambda}_0, \bar{\lambda}_0], \bar{q} \in Q\}$. В терминологии множества \mathfrak{S} уравнение (251) приобретает вид

$$\omega_{il}(\bar{\chi}) = 0, \quad (252)$$

где $\omega_{il}(\bar{\chi}) = \ln v_i - \ln N + \lambda_0 - \pi_{il}$ и $\pi_{il} = -[\bar{G}_i(p, T) - \bar{G}_l(T) + 1]$.

Применение определений (249), (250) к системе уравнений (244)-(246) позволяет преобразовать систему к виду, базис терминологии которого составляет множество \mathfrak{S} , то есть к формальным выражениям

$$\omega_j(\bar{\chi}) = 0, \quad j \in M_{(g)}, \quad (253)$$

где

$$\omega_j(\bar{\chi}) = \ln v_j - \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ij} \ln v_i - \ln N \xi_j + \lambda_0 \xi_j - \pi_j,$$

$$\pi_j = - \left[\bar{G}_j(p, T) - \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ij} \bar{G}_i(p, T) - \sum_{i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}, l \in \Gamma_i} a_{ij} \bar{G}_l(T) + \xi_j \right],$$

$$\xi_j = 1 - \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ij},$$

$$\omega_{jk}(\bar{\chi}) = 0, \quad k \in \Gamma_j, \quad j \in M_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad (254)$$

где

$$\omega_{jk}(\bar{\chi}) = - \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ik} \ln v_i - \ln N \xi_{jk} + \lambda_0 \xi_{jk} - \pi_{jk},$$

$$\pi_{jk} = - \left[\bar{G}_k(T) - \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ik} \bar{G}_i(p, T) - \sum_{i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}, l \in \Gamma_i} a_{ik} \bar{G}_l(T) + \xi_{jk} \right], \quad \xi_{jk} = - \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ik},$$

$$\omega_0(\bar{\chi}) = 0, \quad (255)$$

где

$$\omega_0(\bar{\chi}) = \lambda_0 + 1.$$

Из линейности системы преобразований следует, что система уравнений (244)-(246) и система уравнений (252)-(255) эквивалентны.

В формальных выражениях системы уравнений (241)-(243), (252)-(255) из всех координат вектора $\bar{\lambda}$ используется одна единственная координата λ_0 . Следовательно, из предположения $\lambda_0 \in [\underline{\lambda}_0, \bar{\lambda}_0]$, выводится, что множество \mathfrak{Z} является замкнутым и ограниченным и, как следствие, компактным.

Пусть $\bar{\chi}^{(*)}$ является решением системы уравнений (241)-(243), (252)-(255). Тогда из (252) для приведенных химических потенциалов выводится $\bar{G}_i(p, T) + \ln x_i^{(*)} = \bar{G}_l(T)$, то есть метод неопределенных множителей Лагранжа обеспечивает удовлетворение следующему дополнительному условию - равенству приведенных химических потенциалов соответствующих атомарных веществ, то есть соотношению $\ln x_i^{(*)} = \bar{\mu}_l(T) - \bar{\mu}_i(p, T)$.

Пусть во множестве $M_{(g)}^{(\Gamma)}$ выбрано некоторое вещество j . Это позволяет выделить в системе уравнений (253)-(254) уравнения

$$\ln v_j - \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ij} \ln v_i - \ln N \xi_j + \lambda_0 \xi_j - \pi_j = 0, \quad (256)$$

$$- \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{il} \ln v_i - \ln N \xi_{jl} + \lambda_0 \xi_{jl} - \pi_{jl} = 0, \quad l \in \Gamma_j, \quad (257)$$

то есть для любых двух веществ $l_1, l_2 \in \Gamma_j$ (естественно, при условии - множество Γ_j содержит более одного элемента) при $j \in M_{(g)}^{(\Gamma)}$, должны выполняться уравнения

$$- \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{il_1} \ln v_i - \ln N \xi_{jl_1} + \lambda_0 \xi_{jl_1} - \pi_{jl_1} = 0,$$

$$- \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{il_2} \ln v_i - \ln N \xi_{jl_2} + \lambda_0 \xi_{jl_2} - \pi_{jl_2} = 0.$$

Следовательно, если для задачи (240) поиска минимума функции - приведенная энергия Гиббса найдено решение, то это решение должно удовлетворять условию $\bar{G}_{l_1}(T) = \bar{G}_{l_2}(T)$ для каждой пары конденсированных веществ $l_1, l_2 \in \Gamma_j$, где $j \in M_{(g)}^{(\Gamma)}$, то есть метод неопределенных множителей Лагранжа обеспечивает справедливость условия - равенство химических потенциалов для молекулярных конденсированных веществ, находящихся в различных агрегатных состояниях.

Если из уравнения (256) вычесть уравнение (257), то получится соотношение

$$\bar{G}_j(p, T) + \ln x_j + \lambda_0 + 1 = \bar{G}_l(T),$$

которое в точке $\bar{\chi}^{(*)} \in \mathfrak{Z}$ преобразуется к виду $\bar{G}_j(p, T) + \ln x_j^{(*)} = \bar{G}_l(T)$, то есть метод неопределенных множителей Лагранжа обеспечивает удовлетворение дополнительному условию - равенству химических потенциалов соответствующих молекулярных веществ, то есть соотношению

$$\ln x_j^{(*)} = \bar{\mu}_l(T) - \bar{\mu}_j(p, T).$$

Из свойств непрерывности и дифференцируемости по Фреше функций $\varphi(\bar{\chi})$, $\omega(\bar{\chi})$ на множестве \mathfrak{S} выводится, что функция

$$F(\bar{\chi}) = \varphi_N^2(\bar{\chi}) + \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} \varphi_i^2(\bar{\chi}) + \sum_{i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}} \left[\varphi_i^2(\bar{\chi}) + \sum_{l \in \Gamma_i} \omega_{il}^2(\bar{\chi}) \right] + \omega_0^2(\bar{\chi}) + \sum_{j \in M_{(g)}} \omega_j^2(\bar{\chi}) + \sum_{k \in \Gamma_j, j \in M_{(g)}^{(\Gamma)}} \omega_{jk}^2(\bar{\chi}) \quad (258)$$

непрерывна и дифференцируема по Фреше на множестве \mathfrak{S} . Следовательно, функция $F(\bar{\chi})$ достигает на множестве \mathfrak{S} своих наибольшего и наименьшего значений, то есть задача $\min_{\bar{\chi} \in \mathfrak{S}} F(\bar{\chi})$ на множестве ограничений (104)-(105) при условии, что множества \mathfrak{S} , $Q^{(0)}$ не пусты, имеет решение. А это значит, что и эквивалентная задача решения системы уравнений (241)-(243), (252)-(255) также имеет решение. Из (258) также выводятся критерии близости

- точка $\bar{\chi}$ принадлежит достаточно малой окрестности $\Omega_\varepsilon(\bar{\chi}^{(*)})$ решения $\bar{\chi}^{(*)}$, если справедливо неравенство

$$\left\| \bar{\chi} - \bar{\chi}^{(*)} \right\|_m < \varepsilon_\chi,$$

- $F(\bar{\chi})$ достаточно близко к $F(\bar{\chi}^{(*)})$, если справедливо неравенство

$$\left\| F(\bar{\chi}) - F(\bar{\chi}^{(*)}) \right\| < \varepsilon_F$$

или оценка $\delta(\bar{\chi}) < \varepsilon_F$, где

$$\delta(\bar{\chi}) = \sqrt{F(\bar{\chi})}. \quad (259)$$

Таким образом, если выполняется неравенство (259), то возможно, что точка $\bar{q}^{(*)}$ является решением задачи (234). Пусть введено в рассмотрение множество

$$\Sigma = \{ \bar{\sigma} \mid \bar{\sigma} = (\lambda_0, \bar{h}), \lambda_0 \in [\underline{\lambda}_0, \bar{\lambda}_0], \bar{h} \in H \},$$

где $H = \{ \bar{h} \mid \bar{h} = (\ln \bar{N}, \dots, \ln x_j, \dots, \bar{n}_k, \dots) \}$, $x_j \in [0, 1]$ для любого $j \in B_{(g)}$, $\bar{N} = \frac{1}{N}$,

$\bar{n}_k = \frac{n_k}{N}$ или $\bar{n}_k = n_k \bar{N}$ для любого $k \in B_{(c)}^{(*)}$. Из определения выводится, что

множество Σ эквивалентно множеству \mathfrak{S} . Следовательно, система уравнений (241)-(243), (252)-(255) эквивалентна системе уравнений

$$f_j(\bar{\sigma}) = 0, \quad j \in M_{(g)}, \quad (260)$$

$$f_{jk}(\bar{\sigma}) = 0, \quad k \in \Gamma_j, \quad j \in M_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad (261)$$

$$f_{il}(\bar{\sigma}) = 0, \quad i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad l \in \Gamma_i, \quad (262)$$

$$f_N(\bar{\sigma}) = 0, \quad (263)$$

$$f_i(\bar{\sigma}) = 0, \quad i \in A_{(g)}^{(0)}, \quad (264)$$

$$f_i(\bar{\sigma}) = 0, \quad i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad (265)$$

$$f_0(\bar{\sigma}) = 0, \quad (266)$$

Система уравнений (2.60)-(2.66) представляется в векторной форме

$$\bar{f}(\bar{\sigma}) = \bar{0}, \quad (267)$$

где $\bar{f}(\bar{\sigma}) = (f_1(\bar{\sigma}), \dots, f_n(\bar{\sigma})) = (f_0(\bar{\sigma}), f_N(\bar{\sigma}), \dots, f_j(\bar{\sigma}), \dots, f_{kl}(\bar{\sigma}), \dots)$, $j \in B_{(g)}$, $l \in \Gamma_k$,

$k \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$ и n есть количество уравнений и неизвестных в системе (260)-(266), $\bar{0}$ -

нулевой вектор и

$$f_j(\bar{\sigma}) = \ln x_j - \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ij} \ln x_i + \lambda_0 \xi_j - \pi_j, \quad j \in M_{(g)},$$

$$f_{jk}(\bar{\sigma}) = - \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ij} \ln x_i + \lambda_0 \xi_{jk} - \pi_{jk}, \quad k \in \Gamma_j, \quad j \in M_{(g)}^{(\Gamma)},$$

$$f_{il}(\bar{\sigma}) = \ln x_i + \lambda_0 - \pi_{il}, \quad i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad l \in \Gamma_i,$$

$$f_N(\bar{\sigma}) = \sum_{k \in B_{(g)}} x_k - 1,$$

$$f_i(\bar{\sigma}) = \sum_{j \in M_{(g)}} a_{ij} x_j + \sum_{j \in M_{(c)}^{(*)}} a_{ij} \bar{n}_j + x_i - b_i \bar{N}, \quad i \in A_{(g)}^{(0)},$$

$$f_i(\bar{\sigma}) = \sum_{j \in M_{(g)}} a_{ij} x_j + \sum_{j \in M_{(c)}^{(*)}} a_{ij} \bar{n}_j + x_i + \sum_{l \in \Gamma_i} \bar{n}_l - b_i \bar{N}, \quad i \in A_{(g)}^{(\Gamma)},$$

$$f_0(\bar{\sigma}) = \lambda_0 + 1.$$

Итак, если точка $\bar{\sigma}^{(*)} \in \Sigma$ является решением системы (260)-(266), то соответствующая точка $\bar{\chi}^{(*)} \in \mathfrak{Z}$ есть решение системы уравнений (241)-(243), (252)-(255). Из системы уравнений (260)-(261) выводится справедливость постулата: в точке $\bar{\sigma}^{(*)} \in \Sigma$ выполняется дополнительное условие - закон действующих масс.

Таким образом, метод неопределенных множителей Лагранжа обеспечивает удовлетворение всем дополнительным условиям, сформулированным при рассмотрении системы аксиом и правил термодинамики.

Как известно, одним из наиболее эффективных по скорости методов решения систем нелинейных уравнений является метод Ньютона [33]. Технология классического метода Ньютона заключается в построении последовательности точек $\{\bar{\sigma}^{(l)}\}_{l=1,2,\dots}$, где $\bar{\sigma}^{(l)} = \{\sigma_1, \dots, \sigma_n\} \in \mathfrak{R}^{(n)}$, при известной точке $\bar{\sigma}^{(0)} \in \mathfrak{R}^{(n)}$, где $\mathfrak{R}^{(n)}$ - многомерное евклидово пространство.

Пусть для некоторого l известна точка $\bar{\sigma}^{(l)}$, тогда координаты точки $\bar{\sigma}^{(l+1)}$ вычисляются решением векторного уравнения $\bar{\sigma}^{(l+1)} = \bar{\sigma}^{(l)} + \bar{\Delta}^{(l)}$, где

$$\bar{\bar{W}} = (w_{ij}), \quad i, j = 1, 2, \dots, n, \quad - \text{ матрица Якоби и где } w_{ij} = \left(\frac{\partial f_i}{\partial \sigma_j} \right), \text{ а также}$$

$$\ln x_j^{(l+1)} = \ln x_j^{(l)} + \Delta_j^{(l)}, \quad j \in B_{(g)}, \quad \bar{n}_k^{(l+1)} = \bar{n}_k^{(l)} + \bar{\Delta}_{jk}^{(l)}, \quad j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad k \in \Gamma_j,$$

$$\ln \bar{N}^{(l+1)} = \ln \bar{N}^{(l)} + \Delta_{\bar{N}}^{(l)}, \quad \lambda_0^{(l+1)} = \lambda_0^{(l)} + \Delta_0^{(l)},$$

при $\bar{\Delta}^{(l)} = \left(\Delta_0^{(l)}, \Delta_{\bar{N}}^{(l)}, \dots, \Delta_j^{(l)}, \dots, \bar{\Delta}_k^{(l)}, \dots \right)$, $j \in B_{(g)}$, $k \in B_{(c)}^{(*)}$, - вектор приращений.

Расчет $\bar{\Delta}^{(l)}$ основывается на решении уравнения $\bar{\bar{W}} \left(\bar{\sigma}^{(l)} \right) \bar{\Delta}^{(l)} = -\bar{f} \left(\bar{\sigma}^{(l)} \right)$ или системы уравнений

$$\Delta_j^{(ll)} - \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ij} \Delta_i^{(ll)} + \Delta_0^{(ll)} \xi_j = -\delta_j^{(ll)}, j \in M_{(g)}, \quad (268)$$

$$- \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ij} \Delta_i^{(ll)} + \Delta_0^{(ll)} \xi_{jl} = -\delta_{jl}^{(ll)}, j \in M_{(g)}^{(\Gamma)}, l \in \Gamma_j, \quad (269)$$

$$\Delta_{il}^{(ll)} + \Delta_0^{(ll)} = -\delta_{il}^{(ll)}, i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}, l \in \Gamma_i, \quad (270)$$

$$\Delta_0^{(ll)} = -\delta_0^{(ll)}, \quad (271)$$

$$\sum_{j \in M_{(g)}} x_j^{(ll)} \Delta_j^{(ll)} + \sum_{i \in A_{(g)}} x_i^{(ll)} \Delta_i^{(ll)} = -\delta_N^{(ll)}, \quad (272)$$

$$\begin{aligned} \sum_{j \in M_{(g)}} a_{ij} x_j^{(ll)} \Delta_j^{(ll)} + x_i^{(ll)} \Delta_i^{(ll)} + \sum_{j \in M_{(g)}^{(\Gamma)}} a_{ij} \sum_{l \in \Gamma_j} \bar{\Delta}_{jl}^{(ll)} - \\ - b_i \bar{N}^{(ll)} \Delta_{\bar{N}}^{(ll)} = -\delta_i^{(ll)}, i \in A_{(g)}^{(0)}, \end{aligned} \quad (273)$$

$$\begin{aligned} \sum_{j \in M_{(g)}} a_{ij} x_j^{(ll)} \Delta_j^{(ll)} + x_i^{(ll)} \Delta_{it}^{(ll)} + \sum_{j \in M_{(g)}^{(\Gamma)}} a_{ij} \sum_{l \in \Gamma_j} \bar{\Delta}_{jl}^{(ll)} - \\ - b_i \bar{N}^{(ll)} \Delta_{\bar{N}}^{(ll)} + \sum_{k \in \Gamma_i} \bar{\Delta}_{ik}^{(ll)} = -\delta_i^{(ll)}, i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}, t \in \Gamma_i, \end{aligned} \quad (274)$$

где

$$\begin{aligned} \delta_j^{(ll)} = -f_{jl}(\bar{\sigma}^{(ll)}), j \in M_{(g)}, \quad \delta_{jl}^{(ll)} = -f_{jl}(\bar{\sigma}^{(ll)}), j \in M_{(g)}^{(\Gamma)}, l \in \Gamma_j, \\ \delta_{il}^{(ll)} = -f_{il}(\bar{\sigma}^{(ll)}), i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}, l \in \Gamma_i, \quad \delta_0^{(ll)} = -f_0(\bar{\sigma}^{(ll)}), \quad \delta_N^{(ll)} = -f_N(\bar{\sigma}^{(ll)}), \\ \delta_i^{(ll)} = -f_i(\bar{\sigma}^{(ll)}), i \in A_{(g)}^{(0)}, \quad \delta_i^{(ll)} = -f_i(\bar{\sigma}^{(ll)}), i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}. \end{aligned}$$

Анализ системы уравнений (268)-(274) приводит к выводу: если во множестве $B_{(g)}^{(\Gamma)}$ существует, по крайней мере одно, вещество k , для которого Γ_k содержит более одного элемента, или если общее количество молекулярных частных конденсированных веществ превышает число элементов во множестве $A_{(g)}^{(0)}$, то основной определитель системы уравнений (268)-(274) становится нулевым. В этом случае однозначная разрешимость системы уравнений (268)-(274) возможна

только при справедливости правила фаз Гиббса, то есть метод Ньютона обеспечивает выполнение еще одного дополнительного условия - правила фаз Гиббса. Но метод Ньютона при этом ограничивает количество конденсированных веществ в любом множестве Γ_k , где $k \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$, одним веществом.

Далее принимается, что правило фаз Гиббса удовлетворено, и каждый непустое множество Γ_k , где $k \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$, содержит один элемент.

Анализ системы уравнений (268)-(274) приводит также к выводу: принципиальная корректность применения метода Ньютона обеспечивается справедливостью условия - химическая формула условной молекулы включает атомы k , удовлетворяющие условию $k \notin A'$.

Матрица Якоби $\overline{\overline{W}}(\overline{\sigma})$, $\overline{\sigma} \in \Sigma$, являющаяся основной матрицей системы уравнений (268)-(274), имеет вид $\overline{\overline{W}}(\overline{\sigma}) = \begin{pmatrix} \overline{\overline{W}}^{(11)}(\overline{\sigma}) & \overline{\overline{W}}^{(12)}(\overline{\sigma}) \\ \overline{\overline{W}}^{(21)}(\overline{\sigma}) & \overline{\overline{W}}^{(22)}(\overline{\sigma}) \end{pmatrix}$, где структура

каждой подматрицы $\overline{\overline{W}}^{(ij)}(\overline{\sigma})$ представлена в таблицах 4–7. При этом приняты обозначения: $\overline{0}$ – матрица, элементами которой являются только нули, (0) – строка или столбец, элементами которых являются только нули, (1) – строка или столбец, элементами которых являются только единицы.

Как следует из анализа таблиц 4–7, а также известных свойств матриц [19, 150] для $\overline{\overline{W}}(\overline{\sigma})$ справедливо отношение $\det(\overline{\overline{W}}(\overline{\sigma})) = \det(\overline{\overline{V}}(\overline{\sigma}))$, где

$$\overline{\overline{V}}(\overline{\sigma}) = \begin{pmatrix} E & \overline{\overline{W}}^{(12)}(\overline{\sigma}) \\ \overline{0} & \overline{\overline{V}}^{(22)}(\overline{\sigma}) \end{pmatrix}, \quad \overline{\overline{V}}^{(22)} = \overline{\overline{W}}^{(22)} - \overline{\overline{W}}^{(21)} \overline{\overline{W}}^{(12)}. \quad \text{Матрица } \overline{\overline{V}}(\overline{\sigma}) \text{ является}$$

основной матрицей системы линейных уравнений

$$- \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ij} \Delta_i^{(ll)} = \delta_0^{(ll)} \xi_{jl} - \delta_{jl}^{(ll)}, \quad j \in M_{(c)}^{(*)}, \quad l \in \Gamma_j, \quad (275)$$

$$\sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} \Delta_i^{(ll)} \left[x_i^{(ll)} + \sum_{j \in M_{(g)}} a_{ij} x_j^{(ll)} \right] = -\delta_N^{(ll)} +$$

$$+ \sum_{j \in M_{(g)}} x_j^{(l)} [\delta_j^{(l)} - \delta_0^{(l)} \xi_j] + \sum_{i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}} x_i^{(l)} [\delta_{il}^{(l)} - \delta_0^{(l)}], \quad l \in \Gamma_i, \quad (276)$$

Таблица 4 – Структура $\overline{\overline{W}}^{(11)}(\overline{\sigma})$

	$j \in M_{(g)}$	$i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}$
$k \in M_{(g)}$	E	$\overline{0}$
$k \in A_{(g)}^{(\Gamma)}$	$\overline{0}$	E

$$\sum_{k \in A_{(g)}^{(0)}} \Delta_k^{(l)} \left[\overline{\delta}_{ik} x_k^{(l)} + \sum_{j \in M_{(g)}} a_{kj} a_{ij} x_j^{(l)} \right] + \sum_{j \in M_{(g)}^{(\Gamma)}} a_{ij} \overline{\Delta}_{jl}^{(l)} -$$

$$- b_i \overline{N}^{(l)} \Delta_N^{(l)} = -\delta_i^{(l)} + \sum_{j \in M_{(g)}} a_{ij} x_j^{(l)} [\delta_j^{(l)} - \delta_0^{(l)} \xi_j], \quad i \in A_{(g)}^{(0)}, \quad l \in \Gamma_j, \quad (277)$$

$$\sum_{k \in A_{(g)}^{(0)}} \Delta_k^{(l)} \sum_{j \in M_{(g)}} a_{kj} a_{ij} x_j^{(l)} + \sum_{j \in M_{(g)}^{(\Gamma)}} a_{ij} \overline{\Delta}_{jl}^{(l)} + \overline{\Delta}_{ik}^{(l)} - b_i \overline{N}^{(l)} \Delta_N^{(l)} = -\delta_i^{(l)} +$$

$$+ x_i^{(l)} [\delta_{il}^{(l)} - \delta_0^{(l)}] + \sum_{j \in M_{(g)}} a_{ij} x_j^{(l)} [\delta_j^{(l)} - \delta_0^{(l)} \xi_j], \quad i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad l \in \Gamma_j, \quad k \in \Gamma_i, \quad (278)$$

при $\overline{\delta}_{ik}$ есть символ Кронекера, получаемой из системы (269), (272)-(274) с помощью определений: $\Delta_0^{(l)} = -\delta_0^{(l)}$, $\Delta_{il}^{(l)} = \delta_0^{(l)} - \delta_{il}^{(l)}$ для любого $l \in \Gamma_i$, где $i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}$, и $\Delta_j^{(l)} = \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ij} \Delta_i^{(l)} + \delta_0^{(l)} \xi_j - \delta_j^{(l)}$ для любого $j \in M_{(g)}$. Пусть во

множестве Σ выделены

- точка $\overline{\sigma}^{(0)}$, рассматриваемая как начальная точка конструирования бесконечной последовательности $\left\{ \overline{\sigma}^{(l)} \right\}_{l=1,2,\dots}$ метода Ньютона,
- окрестность $\Omega_\pi \left(\overline{\sigma}^{(0)} \right)$, для любой точки $\overline{\sigma}$ которой при определении

$$\left\| \overline{\sigma} - \overline{\sigma}^{(0)} \right\|_m = \max_{i=1,2,\dots,n} \left| \sigma_i - \sigma_i^{(0)} \right| \text{ справедливо неравенство}$$

$$\left\| \bar{\sigma} - \bar{\sigma}^{(0)} \right\|_m \leq \pi. \quad (279)$$

Тогда в соответствии с известной теоремой о сходимости метода Ньютона [33], если справедлива оценка $\mu_0 \leq 1$, где $\mu_0 = 2nA_0B_0C$ и где параметры A_0, B_0, C удовлетворяют неравенствам

Таблица 5 – Структура $\bar{W}^{(21)}(\bar{\sigma})$

	$j \in M_{(g)}$	$i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}$
λ_0	(0)	(0)
$k \in A_{(g)}^{(0)}$	$(a_{kj}x_j)$	$\bar{0}$
\bar{N}	(x_j)	(x_i)
$k \in M_{(g)}^{(\Gamma)}$	$\bar{0}$	$\bar{0}$
$k \in A_{(g)}^{(\Gamma)}$	$(a_{kj}x_j)$	$E \times (x_i)$

Таблица 6 – Структура $\bar{W}^{(12)}(\bar{\sigma})$

	λ_0	$i \in A_{(g)}^{(0)}$	\bar{N}	$j \in M_{(g)}^{(\Gamma)}$	$i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}$
$k \in M_{(g)}$	(ξ_k)	$(-a_{ik})$	(0)	$\bar{0}$	$\bar{0}$
$k \in A_{(g)}^{(\Gamma)}$	(1)	$\bar{0}$	(0)	$\bar{0}$	$\bar{0}$

$$\left\| \bar{W}^{-1}(\bar{\sigma}^{(0)}) \right\|_m \leq A_0, \quad (280)$$

$$\left\| \bar{W}^{-1}(\bar{\sigma}^{(0)}) \bar{f}(\bar{\sigma}^{(0)}) \right\|_m \leq B_0 \leq \frac{\pi}{2}, \quad (281)$$

$$\sum_{k=1}^n \left| \frac{\partial w_{ij}(\bar{\sigma})}{\partial \sigma_k} \right| \leq C, \quad \bar{\sigma} \in \Omega_\pi(\bar{\sigma}^{(0)}), \quad (282)$$

при представлении

$$\left\| \overline{\overline{W}}^{-1}(\overline{\sigma}) \right\|_m = \max_{i=1, \dots, n} \frac{\sum_{j=1}^n |W_{ji}(\overline{\sigma})|}{\det(\overline{\overline{W}}(\overline{\sigma}))} \quad (283)$$

и определении: $W_{ij}(\overline{\sigma})$ есть алгебраическое дополнение элемента $w_{ij}(\overline{\sigma})$, тогда метод Ньютона сходится, то есть существует предел $\overline{\sigma}^{(*)} = \lim_{l \rightarrow \infty} \overline{\sigma}^{(l)}$, где

$\overline{\sigma}^{(*)} \in \Omega_{\pi}(\overline{\sigma}^{(0)})$, и скорость сходимости оценивается соотношением

$$\left\| \overline{\sigma}^{(*)} - \overline{\sigma}^{(l)} \right\|_m \leq \left(\frac{1}{2} \right)^{l-1} \mu_0^{2l-1} B_0. \text{ Свойства компактности пространства } \Sigma \text{ и}$$

фундаментальности любой бесконечной последовательности обеспечивают единственность предельной точки $\overline{\sigma}^{(*)}$. Известные положения алгебры матриц [19, 150] обуславливают справедливость формальных выражений

Таблица 7 – Структура $\overline{\overline{W}}^{(22)}(\overline{\sigma})$

	λ_0	$i \in A_{(g)}^{(0)}$	\overline{N}	$j \in M_{(g)}^{(\Gamma)}$	$i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}$
λ_0	1	(0)	0	(0)	(0)
$k \in A_{(g)}^{(0)}$	(0)	$E \times (x_i)$	$(-b_k \overline{N})$	(a_{kj})	$\overline{0}$
\overline{N}	0	(x_i)	0	(0)	(0)
$k \in M_{(g)}^{(\Gamma)}$, $m \in \Gamma_k$	(ξ_{km})	$(-a_{ik})$	(0)	$\overline{0}$	$\overline{0}$
$k \in A_{(g)}^{(\Gamma)}$	(0)	$\overline{0}$	$(-b_k \overline{N})$	(a_{kj})	E

$$\det(\overline{\overline{W}}(\overline{\sigma})) = \det(\overline{\overline{V}}^{(22)}(\overline{\sigma})), \quad (284)$$

$$\overline{\overline{W}}^{-1}(\overline{\sigma}) = \begin{pmatrix} E + \overline{\overline{W}}^{(12)}(\overline{\sigma}) \left[\overline{\overline{V}}^{(22)}(\overline{\sigma}) \right]^{-1} \overline{\overline{W}}^{(21)}(\overline{\sigma}) & -\overline{\overline{W}}^{(12)}(\overline{\sigma}) \left[\overline{\overline{V}}^{(22)}(\overline{\sigma}) \right]^{-1} \\ -\left[\overline{\overline{V}}^{(22)}(\overline{\sigma}) \right]^{-1} \overline{\overline{W}}^{(21)}(\overline{\sigma}) & \left[\overline{\overline{V}}^{(22)}(\overline{\sigma}) \right]^{-1} \end{pmatrix}. \quad (285)$$

Из (283)-(285) выводится: если $\det\left(\overline{\overline{V}}^{(22)}(\overline{\sigma})\right)$ есть достаточно малое число, то наиболее вероятно, что $\left\| \overline{\overline{W}}^{-1}(\overline{\sigma}) \right\|_m$ есть достаточно большое число и, если B_0 и C принимают конечные значения, то выполняется неравенство $\mu_0 > 1$, то есть метод Ньютона не сходится.

Известные элементы матрицы $\overline{\overline{W}}^{-1}(\overline{\sigma}^{(0)})$ обеспечивают вычисление координат вектора $\overline{\sigma}^{(1)}$. Но, как известно, $\left\| \overline{\overline{W}}^{-1}(\overline{\sigma}^{(0)}) \overline{f}(\overline{\sigma}^{(0)}) \right\|_m = \left\| \overline{\sigma}^{(1)} - \overline{\sigma}^{(0)} \right\|_m$, следовательно, справедливо принять, как это предложено в работе [33], и в соответствии с (279) определить

$$B_0 = \left\| \overline{\sigma}^{(1)} - \overline{\sigma}^{(0)} \right\|_m. \quad (286)$$

Из (286) выводится, что параметр B_0 принимает конечное значение и корректно согласно технологии работы [33] представить

$$\pi = 2B_0, \quad (287)$$

откуда с учетом (281) из (287) выводится $\left\| \overline{\overline{W}}^{-1}(\overline{\sigma}^{(0)}) \overline{f}(\overline{\sigma}^{(0)}) \right\|_m \leq \left\| \overline{\sigma}^{(1)} - \overline{\sigma}^{(0)} \right\|_m$.

Анализ таблиц 4–7 приводит также к выводу: в большинстве случаев производные $\frac{\partial w_{ij}(\overline{\sigma})}{\partial \sigma_k}$ равны нулю; ненулевые суммы абсолютных производных имеют вид

- $\sum_{k=1}^n \left| \frac{\partial w_{ij}(\overline{\sigma})}{\partial \sigma_k} \right| = a_{ij} x_j$ для любого $i \in A_{(g)}$ и любого $j \in M_{(g)}$,

- $\sum_{k=1}^n \left| \frac{\partial w_{i\bar{N}}(\bar{\sigma})}{\partial \sigma_k} \right| = b_i \bar{N}$ для любого $i \in A_{(g)}$,
- $\sum_{k=1}^n \left| \frac{\partial w_{ii}(\bar{\sigma})}{\partial \sigma_k} \right| = x_i$ для любого $i \in A_{(g)}$,
- $\sum_{k=1}^n \left| \frac{\partial w_{\bar{N}j}(\bar{\sigma})}{\partial \sigma_k} \right| = x_j$ для любого $j \in B_{(g)}$.

Таким образом, $\max_{i,j=1,\dots,n} \sum_{k=1}^n \left| \frac{\partial w_{ij}(\bar{\sigma})}{\partial \sigma_k} \right| = \max \left(\max_{i \in X, j \in M_{(g)}} a_{ij}, \bar{N} \max_{i \in X} b_i \right)$. Из (286)-(287)

выводится $|\bar{N} - \bar{N}^{(0)}| \leq 2B_0$ или $\bar{N}^{(0)} - 2B_0 \leq \bar{N} \leq \bar{N}^{(0)} + 2B_0$. Следовательно, в

соответствии с (282) для параметра C справедливо равенство

$$C = \max \left(\max_{i \in X, j \in M_{(g)}} a_{ij}, \left(\bar{N}^{(0)} + 2B_0 \right) \max_{i \in X} b_i \right). \quad (288)$$

Из (288) очевидно получается, что для любой задачи рассматриваемого типа параметр C принимает вполне определенное конечное значение.

Пусть для точки $\bar{\sigma}^{(0)}$ справедлива оценка $\det \left(\bar{V}^{(22)}(\bar{\sigma}^{(0)}) \right) > \varepsilon$. Из

определения матрицы $\bar{V}(\bar{\sigma})$ выводится $\left\| \bar{W}^{-1}(\bar{\sigma}^{(0)}) \right\|_m \geq \left\| \left[\bar{V}^{(22)}(\bar{\sigma}^{(0)}) \right]^{-1} \right\|_m$. Итак,

при справедливости неравенства $2n\alpha_0 B_0 C > 1$, где

$$\alpha_0 = \left\| \left[\bar{V}^{(22)}(\bar{\sigma}^{(0)}) \right]^{-1} \right\|_m, \quad (289)$$

метод Ньютона не сходится, так как в этом случае $\mu_0 > 1$.

Далее принимается рациональным ввести в рассмотрение вместо параметра A_0 (280) параметр α_0 , вычисляемый по соотношению (289), и представить

$$\bar{\mu}_0 = 2n\alpha_0 B_0 C. \quad (290)$$

Тогда получается, если $\bar{\mu}_0 > 1$, где справедливо определение (290), то метод Ньютона возможно не сходится, если же выполнено неравенство

$$\bar{\mu}_0 \ll 1, \quad (291)$$

то метод Ньютона сходится.

Итак, пусть начальная точка $\bar{\sigma}^{(0)} \in \Sigma$ найдена и определено, что она удовлетворяет условию сходимости метода Ньютона (291). Следующая задача - это решение системы линейных уравнений (275)-(278).

Наибольшую популярность, как известно, имеет метод главных элементов, фундаментальным преимуществом которого является высокая скорость. Однако метод главных элементов приводит к значительным погрешностям, вычисляемых с помощью нормы $\|\cdot\|_m$. Поэтому для увеличения точности вычислений принято рациональным использовать метод Зейделя. Пусть система линейных уравнений (275)-(278) представлена в виде

$$\bar{Y}\bar{\Delta} = -\bar{\varepsilon}, \quad (292)$$

где $\bar{\varepsilon} = (\varepsilon_1, \dots, \varepsilon_n)$, $\bar{\Delta} = (\Delta_1, \dots, \Delta_n)$. Решение системы уравнений (292) производится в форме $\bar{\Delta} = -[\bar{Y}]^{-1}\bar{\varepsilon}$, где $[\bar{Y}]^{-1}$ есть обратная матрица, вычисление элементов которой реализуется с использованием метода Зейделя.

Для каждого шага m производится вычисление элементов матрицы $\bar{Y}^{(m)} = (y_{ij}^{(m)})$ и векторов: \bar{r} - номера строк и \bar{c} - номера столбцов, где при $m=0$ принимается $\bar{Y}^{(m)} = \bar{Y}$, $\bar{r} = (0, \dots, 0)$, $\bar{c} = (0, \dots, 0)$. На основе перебора элементов матрицы $\bar{Y}^{(m)}$ для шага m реализуется поиск i^* и j^* , для которых $|y_{ij}^{(m)}|$ имеет наибольшее значение. Далее конструируется точка $\bar{z}^{(0)}$, где

$$\bar{z}^{(0)} = \left(-\frac{y_{1j^*}^{(m)}}{y_{i^*j^*}^{(m)}} \quad \dots \quad -\frac{y_{i^*-1, j^*}^{(m)}}{y_{i^*j^*}^{(m)}} \quad \frac{1}{y_{i^*j^*}^{(m)}} \quad -\frac{y_{i^*+1, j^*}^{(m)}}{y_{i^*j^*}^{(m)}} \quad \dots \quad -\frac{y_{n, j^*}^{(m)}}{y_{i^*j^*}^{(m)}} \right), \text{ и решается задача}$$

$$Q^{(m)}\bar{z} = \bar{e}^{(m)}, \quad (293)$$

при

$$Q^{(m)} = \begin{pmatrix} 1 & \dots & 0 & y_{1j^*}^{(m)} & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 1 & y_{i^*-1j^*}^{(m)} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & y_{i^*j^*}^{(m)} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \dots & 0 & y_{i^*+1j^*}^{(m)} & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & y_{nj^*}^{(m)} & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}, \bar{e}^{(m)} = \begin{pmatrix} e_1^{(m)} & e_2^{(m)} & \dots & e_n^{(m)} \end{pmatrix}.$$

где $e_i^{(m)} = 0$ при $i \neq i^*$ и $e_i^{(m)} = 1$ при $i = i^*$. Задача (293) решается методом Зейделя, то есть производится конструирование последовательности точек $\{\bar{z}^{(ll)}\}_{ll=1,2,\dots}$, при этом принимается, что основная матрица системы (293) является неособенной, что обеспечивает эквивалентность системы (293) системе [33] $[Q^{(m)}]^T Q^{(m)} \bar{z} = [Q^{(m)}]^T \bar{e}^{(m)}$, которая, как известно, является нормальной, откуда выводится существование предела $\bar{z}^{(*)} = \lim_{ll \rightarrow \infty} \bar{z}^{(ll)}$. При известных координатах

точки $\bar{z}^{(ll)}$, при определениях $h_i^{(m)} = \begin{cases} 0, & \text{при } i \neq i^*, \\ y_{i^*j^*}^{(m)}, & \text{при } i = i^*, \end{cases} \quad d_{i^*j^*}^{(m)} = \sum_{k=1}^n [y_{kj^*}^{(m)}]^2$ и из

представления $[Q^{(m)}]^T \bar{e}^{(m)} = \begin{pmatrix} h_1^{(m)} \\ \dots \\ h_n^{(m)} \end{pmatrix}$ следует, что для координат точки $\bar{z}^{(ll+1)}$

справедливы формальные выражения

- $z_i^{(ll+1)} = -y_{ij^*}^{(m)} z_{i^*}^{(ll)}$ при $i < i^*$,
- $z_i^{(ll+1)} = \frac{y_{i^*j^*}^{(m)} - \sum_{k=1}^{i^*-1} y_{kj^*}^{(m)} z_m^{(ll+1)} - \sum_{k=i^*+1}^n y_{kj^*}^{(m)} z_k^{(ll)}}{d_{i^*j^*}^{(m)}}$ при $i = i^*$,
- $z_i^{(ll+1)} = -y_{ij^*}^{(m)} z_{i^*}^{(ll+1)}$ при $i > i^*$,

$$\text{где } [Q^{(m)}]^T Q^{(m)} = \begin{pmatrix} 1 & \dots & 0 & y_{1j^*}^{(m)} & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 1 & y_{i^*-1j^*}^{(m)} & 0 & \dots & 0 \\ y_{1j^*}^{(m)} & \dots & y_{i^*-1j^*}^{(m)} & d_{i^*j^*}^{(m)} & y_{i^*+1j^*}^{(m)} & \dots & y_{nj^*}^{(m)} \\ 0 & \dots & 0 & y_{i^*+1j^*}^{(m)} & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & y_{nj^*}^{(m)} & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}.$$

В силу сходимости метода Зейделя найдется точка $\bar{z}^{(*)}$, удовлетворяющая с необходимой точностью системе уравнений (292), что позволяет перейти на вычисление элементов матрицы $\bar{Y}^{(m+1)}$ в виде

- если $i \neq i^*$: то $y_{ij^*}^{(m+1)} = 0$ при $j = j^*$ и $y_{ij}^{(m+1)} = y_{ij}^{(m)} + z_i^{(*)} y_{i^*j}^{(m)}$ при $j \neq j^*$,
- если $i = i^*$: то $y_{i^*j^*}^{(m+1)} = 1$ при $j = j^*$ и $y_{i^*j}^{(m+1)} = z_i^{(*)} y_{i^*j}^{(m)}$ при $j \neq j^*$,

где i -номер строки, j -номер столбца. Единичный столбец j^* , содержащий единицу в i^* строке, заменяется на вектор $\bar{z}^{(*)}$, и, наконец, параметры i^* , j^* фиксируются в векторах \bar{r} и \bar{c} в виде: $r_m = i^*$, $c_m = j^*$.

В результате реализации всех шагов, общее число которых равно количеству строк в основной матрице системы (292), вычисления обратной матрицы $[\bar{Y}]^{-1}$ оказывается, что матрица \bar{Y} содержит только и только элементы матрицы $[\bar{Y}]^{-1}$, что обеспечивает на основе перестановок столбцов и строк в соответствии с параметрами векторов \bar{r} и \bar{c} формирование матрицы $[\bar{Y}]^{-1}$.

Применение метода Зейделя, обеспечивающего вычисление нормы обратной матрицы $\left\| \left[\bar{V}^{(22)} \left(\bar{\sigma}^{(0)} \right) \right]^{-1} \right\|_m$, с одной стороны, приводит к замедлению вычислительного процесса, но, с другой стороны, обеспечивает приемлемо

высокую точность, что позволяет при попадании в достаточно малую окрестность решения существенно повысить скорости вычислений за счет перехода на применение модифицированного метода Ньютона, основывающегося на постоянстве матрицы Якоби.

Как сказано ранее, конструирование бесконечной последовательности точек $\{\bar{\sigma}^{(l)}\}_{l=1,2,\dots}$ методом Ньютона реализуется при условии, что каждая точка $\bar{\sigma}^{(l)}$ принадлежит многомерному евклидово пространству. Отсюда следует, что в любой точке, находящейся в недостаточно малой окрестности результата, возможно нарушение исходных положений математической модели, а именно,

- мольная доля ряда веществ газовой фазы больше единицы,
- число молей конденсированных веществ отрицательно,
- несправедлива при определении (110) оценка

$$\psi_s(p, T, \bar{q}^{(l)}) \geq 0. \quad (294)$$

Поэтому на каждом шаге конструирования бесконечной последовательности точек $\{\bar{\sigma}^{(l)}\}_{l=1,2,\dots}$ реализуется проекция [20] точки $\bar{n}^{(l)}$, соответствующей точке $\bar{\sigma}^{(l)}$, на множество \mathfrak{K}

- для любого $j \in B_{(g)}$ принимается: если $x_j^{(l)} > 1$, то $x_j^{(l)} = 1$,
- для любого $k \in B_{(c)}^{(*)}$ определяется: если $n_k^{(l)} < 0$, то $n_k^{(l)} = 0$.

Очевидно, что существует такая достаточно малая окрестность решения, в которой необходимость в реализации операции проецирования точки $\bar{n}^{(l)}$ отпадает.

Поиск минимума приведенной энергии Гиббса в задаче (234) методом условного градиента заключается в построении бесконечной последовательности точек $\{\bar{q}^{(l)}\}_{l=1,\dots}$, где $\bar{q}^{(l)} = (N^{(l)}, \dots, v_j^{(l)}, \dots, n_k^{(l)}, \dots) \in Q^{(0)}$ для любого l .

Пусть для некоторого l известны координаты точки $\bar{q}^{(l)}$. Тогда в качестве первого шага вычисления координат точки $\bar{q}^{(l+1)}$ реализуется решение экстремальной задачи

$$\min_{\bar{q} \in Q^{(0)}} \left\langle \text{grad} \bar{G} \left(p, T, \bar{q}^{(l)} \right), \bar{q} - \bar{q}^{(l)} \right\rangle. \quad (295)$$

Так как задача (295) в соответствии (111) эквивалентна задаче

$$\min_{\bar{q} \in Q^{(0)}} \left\langle \text{grad} \bar{G} \left(p, T, \bar{q}^{(l)} \right), \bar{q} \right\rangle, \quad (296)$$

далее реализуется решение (296).

Пусть точка $\bar{q}^{(*)} \in Q^{(0)}$ есть результат решения задачи (296). Если для данной точки справедливо (119), то $\bar{q}^{(*)}$ определяется как точка минимума задачи (234), иначе реализуется следующий шаг вычислений.

В качестве начального этапа следующего шага процесса конструирования точек бесконечной последовательности $\left\{ \bar{q}^{(l)} \right\}_{l=1, \dots}$ выступает вычисление координат вектора приращений $\bar{\Delta}^{(l)} = (\Delta_N^{(l)}, \dots, \Delta_{v,j}^{(l)}, \dots, \Delta_k^{(l)}, \dots)$, что производится с помощью формального выражения $\bar{\Delta}^{(l)} = \bar{q}^{(*)} - \bar{q}^{(l)}$.

Далее реализуется поиск параметра $\alpha^{(*)}$, обеспечивающего оптимизацию приращения, на основе решения экстремальной задачи для функции одного переменного в форме

$$\bar{G} \left(p, T, \bar{q}^{(l)} + \alpha^{(*)} \bar{\Delta}^{(l)} \right) = \min_{\alpha \in [0,1]} \bar{G} \left(p, T, \bar{q}^{(l)} + \alpha \bar{\Delta}^{(l)} \right). \quad (297)$$

Так как приведенная энергия Гиббса выпукла, задача (297) относится ко множеству задач выпуклого программирования.

Известные координаты точки $\bar{q}^{(l)}$ и вектор приращений $\bar{\Delta}^{(l)}$, а также известный параметр оптимального масштаба приращения $\alpha^{(*)}$ обеспечивают вычисление координат новой точки в виде $\bar{q}^{(l+1)} = \bar{q}^{(l)} + \alpha^{(*)} \bar{\Delta}^{(l)}$ и переход на

конструирование следующей точки $\bar{q}^{-(l+2)}$, и так далее.

Таким образом, технология построения последовательности точек $\{\bar{q}^{-(l)}\}_{l=1,\dots}$ методом условного градиента основывается на следующих шагах

- поиск начальной точки $\bar{q}^{-(0)} \in Q^{(0)}$,
- вычисление минимума линейной формы (296),
- проверка справедливости критерия (119) для оценки возможности завершения процесса конструирования $\{\bar{q}^{-(l)}\}_{l=1,\dots}$,
- вычисления минимума одномерной функции на основе решения задачи (297).

Начальная точка $\bar{q}^{-(0)} \in Q^{(0)}$ должна удовлетворять системе линейных уравнений (241)-(243), где количество неизвестных в большинстве случаев существенно больше количества уравнений. Далее принимается, что для любой точки последовательности $\{\bar{q}^{-(l)}\}_{l=1,\dots}$ ранг основной матрицы системы линейных уравнений (241)-(243) равен количеству уравнений.

Известно [20], что метод условного градиента сходится, то есть для последовательности $\{\bar{q}^{-(l)}\}_{l=1,\dots}$ справедливо выражение $\bar{q}^{-(*)} = \lim_{l \rightarrow \infty} \bar{q}^{-(l)}$, если решения задач (296) и (297) удовлетворяют неравенствам

$$\left\langle \text{grad} \bar{G}\left(p, T, \bar{q}^{-(l)}\right), \bar{q}^{-(*)} - \bar{q}^{-(l)} \right\rangle \leq \min_{\bar{q} \in Q^{(0)}} \left\langle \text{grad} \bar{G}\left(p, T, \bar{q}^{-(l)}\right), \bar{q} - \bar{q}^{-(l)} \right\rangle + \varepsilon_l, \quad (298)$$

$$\bar{G}\left(p, T, \bar{q}^{-(l)} + \alpha^{(*)} \bar{\Delta}^{(l)}\right) \leq \min_{\alpha \in [0,1]} \bar{G}\left(p, T, \bar{q}^{-(l)} + \alpha \bar{\Delta}^{(l)}\right) + \delta_l,$$

где $\varepsilon_l \geq 0$, $\lim_{l \rightarrow \infty} \varepsilon_l = 0$, $\delta_l \geq 0$, $\sum_{l=1}^{\infty} \delta_l = \delta < \infty$, и справедлива оценка

$$\varepsilon_l + \delta_l \leq C_0 l^{-2\rho}, \text{ где } C_0 = \text{const} \text{ и } 0,5 < \rho \leq 1.$$

Отсюда несложно вывести справедливость критерия (119). А, именно, пусть $\bar{q}^{-(l)} = \bar{q}^{-(*)}$. Тогда из (298) следует

$$\left\langle \text{grad} \bar{G}\left(p, T, \bar{q}^{(*)}\right), \bar{q}^{(*)} - \bar{q}^{(*)} \right\rangle \leq \min_{\bar{q} \in Q^{(0)}} \left\langle \text{grad} \bar{G}\left(p, T, \bar{q}^{(*)}\right), \bar{q} - \bar{q}^{(*)} \right\rangle + \varepsilon^{(*)}$$

или $\min_{\bar{q} \in Q^{(0)}} \left\langle \text{grad} \bar{G}\left(p, T, \bar{q}^{(*)}\right), \bar{q} - \bar{q}^{(*)} \right\rangle \geq -\varepsilon^{(*)}$, где $\varepsilon^{(*)}$ - положительное, достаточно

малое число.

Задача (296) поиска минимума функции $\left\langle \text{grad} \bar{G}\left(p, T, \bar{q}^{(ll)}\right), \bar{q} \right\rangle$ относится ко множеству задач линейного программирования и решается на основе применения наиболее фундаментального и популярного метода линейного программирования: симплекс-метода [13, 20, 32, 51]. Основу решения задачи (296) или задачи

$$\bar{L}q^{(*)} = \min_{q \in Q} \bar{L}q \quad (299)$$

при ограничениях

$$\bar{A}q = \bar{c}, \quad (300)$$

где $\bar{A} = (a_{ij})$ - некоторая матрица, $i = 1, \dots, n$, $j = 1, \dots, m$, \bar{c} - столбец свободных

членов и $\bar{L}q = \sum_{k=1}^n L_k q_k$, симплекс-методом составляет конструирование конечной

последовательности точек $\{q^{(ll)}\}_{ll=1, \dots, K}$, где $q^{(ll)} \in Q$, при известной начальной точке $q^{(0)}$. Далее принимается, что ранг основной матрицы системы (300) равен количеству уравнений системы.

Решение задачи (299)-(300) производится на основе введения структуризации элементов задачи на базисные и небазисные типы и преобразовании исходной постановки (298) к виду

$$\min_{q \in Q} \left(\bar{L}^{(B, ll)} q^{(B, ll)} + \bar{L}^{(N, ll)} q^{(N, ll)} \right)$$

при

$$E q^{(B, ll)} + A q^{(N, ll)} = \bar{c}^{(ll)},$$

где $\bar{c}^{(0)} = \bar{c}$, $\bar{L} = \left(\bar{L}^{(B),(0)} \bar{L}^{(N),(0)} \right)$, $\bar{A} = \left(\bar{A}^{(B),(0)} \bar{A}^{(N),(0)} \right)$ и где верхний индекс B (N)

идентифицирует принадлежность данного элемента к набору базисных (небазисных) параметров.

Принимается, что конструирование последовательности точек $\left\{ \bar{q}^{(l)} \right\}_{l=1, \dots, K}$ завершено, если зафиксирован такой набор базисных параметров, для которого координаты вектора разности $\bar{\Delta}^{(l)}$, где $\Delta_j^{(l)} = L_j^{(N),(l)} - \sum_{i=1}^n a_{ij}^{(N),(l)} L_i^{(N),(l)}$, неположительны. Если, по крайней мере одна, координата вектора $\bar{\Delta}^{(l)}$ положительна, то реализуется переход на новый базис, что в конечном счете сводится к преобразованию базисной матрицы $\bar{A}^{(B),(0)}$, что выполняется с помощью описанного ранее метода Зейделя.

Задача (297) поиска минимума функции $\bar{G}\left(p, T, \bar{q}^{(l)} + \alpha \bar{\Delta}^{(l)}\right)$ относится ко множеству экстремальных задач функции одного переменного. Известно, что в качестве популярных методов решения подобных задач выступают метод касательных и метод золотого сечения [20]. Основу и метода касательных, и метода золотого сечения составляет конструирование бесконечных последовательностей промежутков $\left\{ a^{(l)}, b^{(l)} \right\}_{l=1, \dots}$ при известных границах начального интервала $\left[a^{(0)}, b^{(0)} \right]$. При этом метод касательных характеризуется свойствами

- если для некоторого интервала справедливо условие

$$\left[\frac{d\bar{G}(p, T, \bar{q})}{d\alpha} \right]_{\bar{q}^{(l)} = \bar{q} + a^{(l)} \bar{\Delta}} > 0 \text{ или условие } \left[\frac{d\bar{G}(p, T, \bar{q})}{d\alpha} \right]_{\bar{q}^{(l)} = \bar{q} + b^{(l)} \bar{\Delta}} < 0, \text{ то}$$

принимается, что задача (297) решена и результат есть, соответственно, $a^{(l)}$ или $b^{(l)}$,

- сходится с достаточно высокой скоростью вне достаточно малой окрестности решения $\Omega_\varepsilon(\alpha^{(*)})$.

Поэтому завершение поиска минимума функции $\bar{G}\left(p, T, \bar{q}^{(ll)} + \alpha \bar{\Delta}^{(ll)}\right)$ в окрестности $\Omega_\varepsilon\left(\alpha^{(*)}\right)$ реализуется методом золотого сечения, обеспечивающим надежность вычислений. Очевидно, что каждый из методов поиска минимума сходится.

Итак, метод Лагранжа-Ньютона обеспечивает при условии разрешимости задачи (234) ее решение, удовлетворяющее всем дополнительным условиям математической модели. То есть для решения любой системы нелинейных уравнений, эквивалентной системе уравнений (2.60)-(2.66), необходимо справедливо правило фаз Гиббса. При этом

- метод условного градиента характеризуется высокой скоростью сходимости вне окрестности $\Omega_\varepsilon\left(\bar{q}^{(*)}\right)$ и низкой скоростью сходимости в окрестности $\Omega_\varepsilon\left(\bar{q}^{(*)}\right)$,
- для метода Ньютона, наоборот, характерны низкая скорость сходимости вне окрестности $\Omega_\varepsilon\left(\bar{q}^{(*)}\right)$ и высокая скорость сходимости в окрестности $\Omega_\varepsilon\left(\bar{q}^{(*)}\right)$,

где ε - достаточно малое число и $\bar{q}^{(*)}$ есть решения задачи (234). Различие в скоростях сходимости становится более существенным в силу специфических особенностей решения экстремальной задачи (234) рассматриваемыми методами, а именно,

- в процессе конструирования новой точки методом условного градиента используется соотношение

$$x_j^{(ll+1)} = x_j^{(ll)} + \alpha^{(*)} \Delta x_j^{(ll)}, \quad (301)$$

- в процессе конструирования новой точки методом Ньютона применяется формальное выражение

$$\ln x_j^{(ll+1)} = \ln x_j^{(ll)} + \Delta x_j^{(ll)}. \quad (302)$$

Чем ближе точка $\bar{q}^{(ll)} \in Q^{(0)}$ к решению - точке минимума $\bar{q}^{(*)} \in Q^{(0)}$, тем менее точным является соотношение (301), и более точный результат обеспечивает формальное выражение (302), и наоборот, что имеет особую значимость при высоких температурах, характеризующихся существенным влиянием на термодинамические характеристики химических реакций диссоциации и рекомбинации.

Таким образом, технология решения задачи (112) при известном составе множества конденсированных веществ $B_{(c)}^{(*)}$, обеспечивающая адекватность результатов вычислений исходной математической модели, а также надежность, точность и скорость вычислений, при условии разрешимости задачи (234) представляется в виде

- поиск начальной точки $\bar{q}^{(0)}$ в пространстве $Q^{(0)}$,
- поиск точки $\bar{n}^{(*)}$ и, соответственно, $\bar{q}^{(*)}$, в которой достигается минимум приведенной энергии Гиббса, методом Лагранжа-Ньютона в пространстве $\mathfrak{N}^{(0)}$ и, соответственно, в $Q^{(0)}$,
- оценка точности (119) решения $\bar{q}^{(*)}$ в пространстве $Q^{(0)}$ методом условного градиента.

Существование начальной точки $\bar{q}^{(0)}$ в пространстве $Q^{(0)}$ определяется разрешимостью задачи (234). Экстремальная задача (234) является разрешимой, если для нее характерны математическая разрешимость, заключающаяся в существовании решения линейной системы уравнений (241)-(243), и “физико-химическая” разрешимость, определяющаяся справедливостью неравенства (294).

Очевидно, что соотношения (236)-(239) обеспечивают и математическую, и “физико-химическую” разрешимость задачи (234). Отсюда аксиоматически выводится, что экстремальная задача (234) для термодинамических систем, химическая формула условной молекулы для которых включает, как минимум,

кислород O и не более, чем элементы из множества {H, N, C, Ar, Al, B, Be}, является разрешимой в интервале температур $[100 K, 6000 K]$.

Если неравенство (119) при фиксированном множестве $B_{(c)}^{(*)}$ с приемлемой точностью выполнено, то принимается, что экстремальная задача (234) решена.

Итак, пусть для данного множества $B_{(c)}^{(*)}$ задача (234) решена, то есть найдено минимальное значение $\overline{G}_{B_{(c)}^{(*)}}^{(\min)}$ приведенной энергии Гиббса. Следующий шаг - это возврат к задаче вариационного исчисления на предмет вычисления точки минимума другой кривой $\overline{G}_{B_{(c),(1)}^{(*)}}$, где $B_{(c),(1)}^{(*)} \neq B_{(c)}^{(*)}$, $\overline{G}_{B_{(c)}^{(*)}}^{(\min)} > \overline{G}_{B_{(c),(1)}^{(*)}}^{(\min)}$ и где необходимо выполнено отношение

$$T \in \bigcup_{j \in B_{(c),(1)}^{(*)}} \left[\underline{T}_j^{(\Gamma)}, \overline{T}_j^{(\Gamma)} \right]. \quad (303)$$

Из представленных во введении рисунков 13-16 и сформулированных там же выводов из рисунков следует: начало вычислений рационально сопроводить выбором $B_{(c)}^{(*)} = \emptyset$, то есть определением гомогенного типа смеси. И далее принять: если не существует ни одного $B_{(c),(1)}^{(*)} \neq \emptyset$, для которого справедливо (303), что решением исходной задачи вариационного исчисления является многокомпонентная гомогенная смесь веществ.

Пусть существуют множества $B_{(c),(1)}^{(*)} \subset B_{(c)}^{(*)}$, для которых справедливо (303), и пусть $N^{(*)}$ является координатой точки минимума $\overline{q}_{B_{(c)}^{(*)}}^{(*)}$ приведенной энергии Гиббса для множества $B_{(c)}^{(*)}$. Формирование нового множества $B_{(c),(1)}^{(*)}$ осуществляется с помощью поиска линии во множестве кривых $\overline{G}_{B_{(c),(k)}^{(*)}}$, которая для данного $N^{(*)}$ содержит наименьшее значение. Данный поиск производится с помощью технологии:

- построения прямой $L_{N^{(*)}}$, определяемой уравнением $N = N^{(*)}$, то есть параллельной оси \overline{OG} ,
- вычисления точки пересечения прямой $L_{N^{(*)}}$ с кривой, которая наиболее близка к оси ON .

Данная технология реализуется решением задачи (234) при дополнительных условиях: учитывается ограничение $N = N^{(*)}$, и принимается, что множество конденсируемых веществ расширено до максимально возможного $B_{(c)}$. Фиксирование N не приводит к изменению свойств задачи (234), то есть задача продолжает оставаться в классе задач выпуклого программирования, и ее решение может быть выполнено с привлечением метода условного градиента при определении для начальной точки координат в виде: $v_j^{(0)} = v_j^{(*)}$, $j \in B_{(g)}$, $n_k^{(0)} = n_k^{(*)}$, $k \in B_{(c)}$, $n_k^{(0)} = 0$, $k \in B_{(c)} \setminus B_{(c)}^{(*)}$, где $v_j^{(*)}$ и $n_k^{(*)}$ есть числа молей веществ, полученные при учете множества $B_{(c)}^{(*)}$. В качестве результата решения задачи (234) выступает точка $\overline{q}^{(*)}$, выделяющая во множестве кривых $\overline{G}_{B_{(c),(k)}^{(*)}}$ линию, соответствующую множеству $B_{(c),1}^{(*)}$, для которого выполнено неравенство $\overline{G}_{B_{(c)}^{(*)}}^{(\min)} \geq \overline{G}_{B_{(c),1}^{(*)}}^{(\min)}$. Известные координаты точки $\overline{q}^{(*)}$, а также состав множества $B_{(c),1}^{(*)}$ обуславливают переход на решение описанными методами задачи (234) в классической постановке, что определяет новый шаг в итерационном процессе поиска минимума приведенной энергии Гиббса в терминологии вариационного исчисления. В силу конечности множества конденсируемых веществ $B_{(c)}$ итерационный процесс построения прямых конечен, так как множество подмножеств любого конечного множества конечно.

Пусть производится расчет состава термодинамической системы, соответствующей топливу $O_2 + H_2$, где $K_m = 5$, и описываемой равновесным

состоянием при $p_0 = 5 \text{ МПа}$ и $T_0 = 500 \text{ К}$. В таблице 8 показаны результаты решения задачи (234) при условии $B_{(c)} = \emptyset$ методом Лагранжа-Ньютона при условии, что начальная точка получена методом условного градиента.

Оценка достигнутой точности в соответствии с формулой (119) приводит к результату $\min_{q \in Q(p,T)} \left\langle \text{grad} \bar{G}(p, T, \bar{q}^{(*)}), \bar{q} - \bar{q}^{(*)} \right\rangle = -16,32537$, что получено при

$$\min_{\bar{q} \in Q^{(0)}} \left\langle \text{grad} \bar{G}(p, T, \bar{q}^{(*)}), \bar{q} \right\rangle = -4477,136, \quad \bar{G}(p, T, \bar{q}^{(*)}) = -4460,811.$$

Итак, получен результат - требуемая точность не достигнута, но и степень свободы не исчерпана, так как $B_{(g)}^{(\Gamma)} = \{\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}_2\}$ и $T \in \bigcup_{j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}} \left[\underline{T}_j^{(\Gamma)}, \bar{T}_j^{(\Gamma)} \right]$, то есть существует множество $B_{(c)}^{(*)}$, для которого справедливо (303). Отсюда следует заключение: возможно, что в равновесном состоянии термодинамическая система является гетерогенной.

Таблица 8 – Характеристики метода Лагранжа-Ньютона

Шаг l	Метод Лагранжа-Ньютона			
	$N^{(l)}$	$\alpha_0^{(l)}$	$\bar{\mu}_0^{(l)}$	$\bar{\delta}^{(l)}$
0	82,67980	5,641024	$7,383 \times 10^{10}$	$1,341 \times 10^3$
1	82,68016	5,641076	$3,932 \times 10^{-3}$	$1,056 \times 10^{-5}$
2	82,68016	5,641027	$1,155 \times 10^{-7}$	$3,102 \times 10^{-10}$

Применение технологии выделения новой кривой приводит к составу: $B_{(c)}^{(*)} = \{\text{H}_2\text{O}\}$. Дальнейшие расчеты методом условного градиента при вариации N обеспечивают данными

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,4604599, \quad \ln x_{\text{H}_2\text{O}} = -0,7755294, \quad n_{\text{H}_2\text{O}} = 25,97466,$$

уточнение которых методом Лагранжа-Ньютона, характеристики которого

представлены в таблице 9, приводит к точке $\bar{n}^{(*)}$ с координатами

$$x_{\text{H}_2} = 0,5395398, x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,4604601, n_{\text{H}_2\text{O}} = 25,97466, N = 56,70549,$$

причем, предел $\lim_{l \rightarrow \infty} \ln x_{\text{H}_2\text{O}}$ равен $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$, где

$$\tau_{\text{H}_2\text{O}}(p, T) = \bar{\mu}_{\text{H}_2\text{O}}(T) - \bar{\mu}_{\text{H}_2\text{O}}(p, T) = -0,775529,$$

при

$$\bar{\mu}_{\text{H}_2\text{O}}(T) = \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}(T) + \bar{S}_{\text{H}_2\text{O}}(T) = -64,98236 - 13,22443 = -78,20680,$$

$$\bar{\mu}_{\text{H}_2\text{O}}(p, T) = \bar{H}_{\text{H}_2\text{O}}(T) + \bar{S}_{\text{H}_2\text{O}}(p, T) = -56,50493 - 20,92633 = -77,43127,$$

то есть закон взаимосвязи химических потенциалов веществ в различных агрегатных состояниях выполняется. Более того, определено, что метод Лагранжа-Ньютона обеспечивает существенное увеличение точности расчетов.

Таблица 9 – Характеристики метода Лагранжа-Ньютона

Шаг	Метод Лагранжа-Ньютона				
	$N^{(l)}$	$\ln x_{\text{H}_2\text{O}}^{(l)}$	$\bar{n}_{\text{H}_2\text{O}}^{(l)}$	$\bar{\mu}_0^{(l)}$	$\bar{\delta}^{(l)}$
0	56,70320	-0,7755290	0,4581	$1,541 \times 10^{10}$	546,5027
1	56,70549	-0,7755290	0,4580	$1,032 \times 10^{-2}$	$2,205 \times 10^{-5}$
2	56,70549	-0,7755290	0,4580	$9,070 \times 10^{-7}$	$1,937 \times 10^{-9}$

Оценка (119) достигнутой точности приводит к выражению

$$\min_{q \in Q(p, T)} \left\langle \text{grad} \bar{G} \left(p, T, \bar{q}^{(*)} \right), \bar{q} - \bar{q}^{(*)} \right\rangle = -3,402 \times 10^{-6},$$

которое следует из

$$\min_{q \in Q^{(0)}} \left\langle \text{grad} \bar{G} \left(p, T, \bar{q}^{(*)} \right), \bar{q} \right\rangle = -4465,599, \quad \bar{G} \left(p, T, \bar{q}^{(*)} \right) = -4465,599,$$

то есть экстремальная задача (234) решена с точностью не менее семи знаков по приведенной энергии Гиббса и при этом термодинамическая система является гетерогенной.

Пусть производится расчет параметров термодинамических систем, химическая формула условной молекулы которых включает С. Известно, что

включение в состав химической формулы условной молекулы элемента С обуславливает существенное увеличение количества веществ в многокомпонентной смеси, что снижает как скорость, так и надежность вычислений. Сохранение высокой скорости и надежности расчетов обеспечивается на основе реализации следующей схемы вычислений.

- I. Решение задачи (234) для преобладающих компонентов.
- II. Вычисление параметров $\ln x_j$ и x_j для непреобладающих компонентов.
- III. Решение задачи (234) для всех существующих компонентов.
- IV. Вычисление параметров $\ln x_j$ и x_j для условно существующих компонентов.
- V. Решение задачи (234) для всех компонентов.

Расчет мольных долей непреобладающих существующих или условно существующих газообразных веществ реализуется в виде

- вычисление $\ln x_j$ и x_j на фундаменте закона действующих масс (260) в форме

$$\ln x_j = \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ij} \ln x_i - \lambda_0 \xi_j + \pi_j, \quad j \in M_{(g)},$$

- проекция точки с новыми $\ln x_j$ и x_j для непреобладающих компонентов на множество \mathfrak{K} .

Пусть производится решение задачи (234) для топлива АТ + НДМГ при $K_m = 0,3$, $p_0 = 5 \text{ МПа}$ и $T_0 = 1500 \text{ К}$. Выбор для этапа I множества $B_{(c)}^{(*)} = \emptyset$ и последующее решение методом Лагранжа-Ньютона, характеристики которого представлены в таблице 10, показывают, что даже для достаточно ограниченного набора преобладающих газообразных компонентов методу Лагранжа-Ньютона понадобилось более десяти шагов для достижения точки минимума. Это объясняется необходимостью выполнения на каждом итерационном шаге проекции точки $\bar{q}^{(ll)}$ на множество Q . Применение технологии поиска новой

кривой применительно к рассматриваемой задаче вариационного исчисления приводит к составу: $B_{(c)}^{(*)} = \{C\}$. В таблице 11 отображены характеристики метода Лагранжа-Ньютона последующего решения задачи (234). В таблице 12 представлены характеристики метода Лагранжа-Ньютона расчета состава термодинамической системы, включающей как непреобладающие компоненты, так и условно существующие вещества.

Таблица 10 – Характеристики метода Лагранжа-Ньютона

Шаг	Метод Лагранжа-Ньютона			
	$N^{(ll)}$	$\alpha_0^{(ll)}$	$\bar{\mu}_0^{(ll)}$	$\bar{\delta}^{(ll)}$
0	84,28041	14,74336	$2,706 \times 10^{13}$	$6,801 \times 10^3$
1	42,14020	4,746837	$6,477 \times 10^{10}$	$5,864 \times 10^2$
2	168,56090	2,789580	$4,164 \times 10^9$	$1,939 \times 10^2$
3	168,56090	9,537475	$2,724 \times 10^9$	$8,484 \times 10^1$
4	168,56090	8,666659	$5,433 \times 10^8$	$3,974 \times 10^1$
5	168,56090	8,297335	$8,588 \times 10^7$	$1,614 \times 10^1$
6	31,92509	8,444346	$1,330 \times 10^7$	$6,299 \times 10^0$
7	51,92876	2,720828	$3,504 \times 10^5$	$1,793 \times 10^0$
8	61,45827	5,240262	$6,688 \times 10^4$	$5,623 \times 10^{-1}$
9	62,81477	7,573719	$1,025 \times 10^4$	$1,807 \times 10^{-1}$
10	63,11435	9,133032	$2,123 \times 10^3$	$5,706 \times 10^{-2}$
11	63,22997	10,61281	$5,744 \times 10^2$	$1,328 \times 10^{-2}$
12	63,24355	11,41305	$5,961 \times 10^1$	$1,282 \times 10^{-3}$
13	63,24370	11,52850	$6,939 \times 10^{-1}$	$1,477 \times 10^{-5}$
14	63,24370	11,52987	$9,381 \times 10^{-5}$	$1,997 \times 10^{-9}$

Таким образом, решение задачи (234), полученное при достаточно высокой скорости вычислений методом Лагранжа-Ньютона, имеет следующие параметры состава в точке минимума приведенной энергии Гиббса (превышающие 10^{-6})

$$n_C = 12,82850, N = 72,36722, x_H = 1,935794 \times 10^{-6}, x_{C_2H_2} = 5,858409 \times 10^{-6},$$

$$x_{C_2H_4} = 4,781537 \times 10^{-5}, x_{C_2H_6} = 1,255477 \times 10^{-5}, x_{CH_3} = 3,177143 \times 10^{-6},$$

$$x_{CH_4} = 4,749475 \times 10^{-2}, x_{CO} = 0,1306750, x_{CO_2} = 5,680156 \times 10^{-4},$$

$$x_{H_2} = 0,6034510, x_{H_2CO} = 1,778805 \times 10^{-6}, x_{H_2O} = 6,816597 \times 10^{-3},$$

$$x_{HCN} = 4,796171 \times 10^{-4}, x_{N_2} = 0,2097725, x_{NH_3} = 6,687648 \times 10^{-4}.$$

Таблица 11 – Характеристики метода Лагранжа-Ньютона

Шаг	Метод Лагранжа-Ньютона				
	$N^{(II)}$	$\ln x_C$	\bar{n}_C	$\bar{\mu}_0^{(II)}$	$\bar{\delta}^{(II)}$
0	73,45841	-42,51366	0,9230551	$2,823 \times 10^{10}$	$3,129 \times 10^2$
1	72,68749	-42,51366	0,1808777	$3,471 \times 10^5$	$1,048 \times 10^0$
2	72,37321	-42,51366	0,1773498	$3,210 \times 10^3$	$9,534 \times 10^{-2}$
3	72,36722	-42,51366	0,1772695	$8,548 \times 10^1$	$2,543 \times 10^{-3}$
4	72,36722	-42,51366	0,1772695	$6,949 \times 10^{-2}$	$2,067 \times 10^{-6}$
5	72,36722	-42,51366	0,1772695	$4,618 \times 10^{-8}$	$1,374 \times 10^{-12}$

Таблица 12 – Характеристики метода Лагранжа-Ньютона

Шаг	Метод Лагранжа-Ньютона				
	$N^{(II)}$	$\ln x_C$	\bar{n}_C	$\bar{\mu}_0^{(II)}$	$\bar{\delta}^{(II)}$
0	72,36722	-42,51366	0,1772695	$2,636 \times 10^{11}$	$7,562 \times 10^2$
1	72,36722	-42,51366	0,1772695	$9,623 \times 10^{-4}$	$1,642 \times 10^{-9}$

На рисунках 29–32 отображено изменение количества шагов $k_{1-2} = \frac{k_1}{k_2}$ метода Лагранжа-Ньютона, где k_1 - количество шагов при неприменении и k_2 - количество шагов при применении метода условного градиента расчета

начального приближения при переходе от решения, полученного для состояния $p, T_1 = const$ при $T_1 = 3000 K$, к состоянию $p, T_2 = const$ при температуре $T_2 \in \{1000 K, 1500 K, 2000 K, 2500 K\}$. Графики рисунков демонстрируют высокую эффективность применения метода условного градиента.

На рисунках 33–40 отображены результаты расчета состава веществ многокомпонентных смесей, образованных элементами из множества $X = \{O, H, N, C\}$. Как видно из графиков, функции $-\ln x_j$, где $j \in B_{(g)}$, n_k , где $k \in B_{(c)}$, непрерывны и дифференцируемы.

Пусть на основе применения метода Лагранжа-Ньютона зафиксированы координаты решения $\bar{\sigma}^{(*)} \in \Sigma$ для задачи (234). Тогда возможно вычисление производных от состава на основе дифференцирования уравнения (267). Дифференцирование уравнения (267) по $\ln p$ при $T = const$ приводит к системе

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial f_j(\bar{\sigma}^{(*)})}{\partial \ln p} \right)_T &= \left(\frac{\partial \ln x_j^{(*)}}{\partial \ln p} \right)_T - \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ij} \left(\frac{\partial \ln x_i^{(*)}}{\partial \ln p} \right)_T + \\ &+ \xi_j \left(\frac{\partial \lambda_0^{(*)}}{\partial \ln p} \right)_T - \left(\frac{\partial \pi_j}{\partial \ln p} \right)_T = 0, \quad j \in M_{(g)}, \\ \left(\frac{\partial f_{jk}(\bar{\sigma}^{(*)})}{\partial \ln p} \right)_T &= - \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ij} \left(\frac{\partial \ln x_i^{(*)}}{\partial \ln p} \right)_T + \xi_{jk} \left(\frac{\partial \lambda_0^{(*)}}{\partial \ln p} \right)_T - \\ &- \left(\frac{\partial \pi_{jk}}{\partial \ln p} \right)_T = 0, \quad k \in \Gamma_j, \quad j \in M_{(g)}^{(\Gamma)}, \\ \left(\frac{\partial f_{il}(\bar{\sigma}^{(*)})}{\partial \ln p} \right)_T &= \left(\frac{\partial \ln x_i^{(*)}}{\partial \ln p} \right)_T + \left(\frac{\partial \lambda_0^{(*)}}{\partial \ln p} \right)_T - \left(\frac{\partial \pi_{il}}{\partial \ln p} \right)_T = 0, \quad i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad l \in \Gamma_i, \\ \left(\frac{\partial f_N(\bar{\sigma}^{(*)})}{\partial \ln p} \right)_T &= \sum_{k \in B_{(g)}} x_k^{(*)} \left(\frac{\partial \ln x_k^{(*)}}{\partial \ln p} \right)_T = 0, \end{aligned}$$

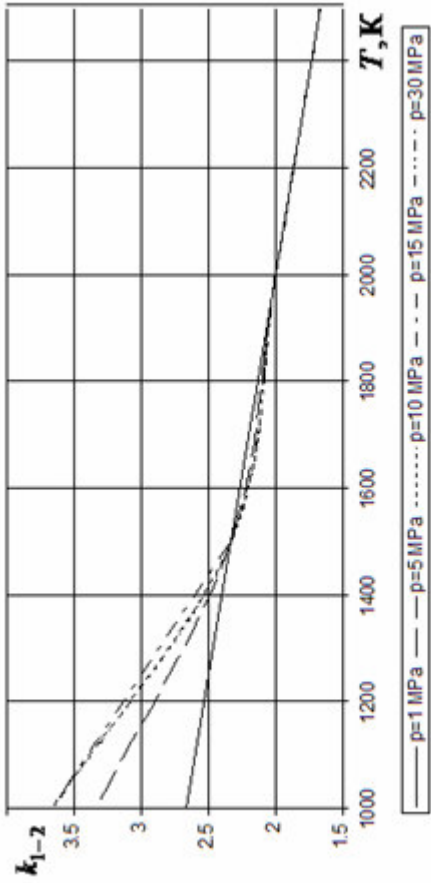


Рисунок 29 – Зависимость k_{1-2} от T ;
 ТОПЛИВО $O_2 + PG - 1, K_m = 0,3$

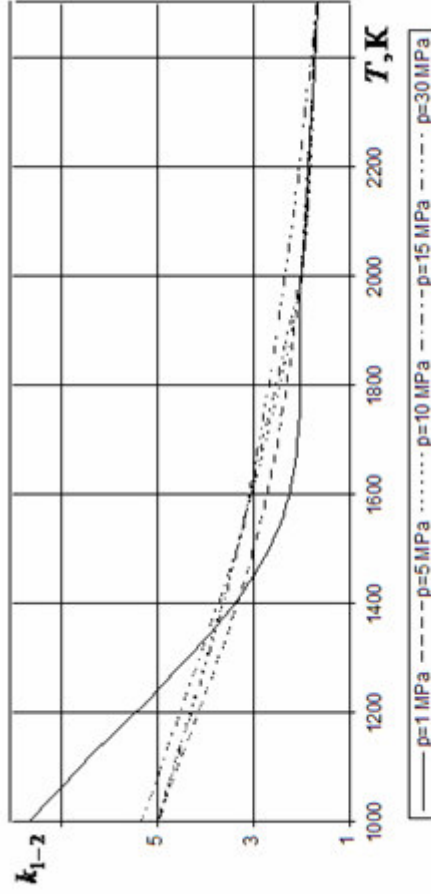


Рисунок 30 – Зависимость k_{1-2} от T ;
 ТОПЛИВО $AT + HDMG, K_m = 0,3$

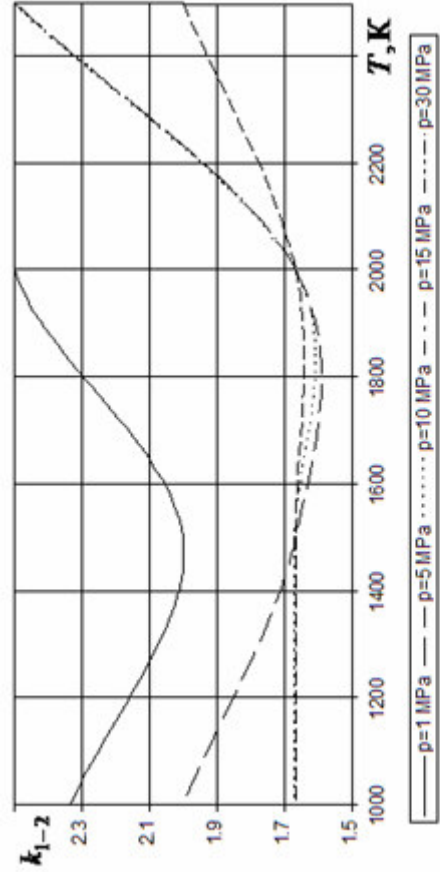


Рисунок 31 – Зависимость k_{1-2} от T ;
 ТОПЛИВО $O_2 + H_2, K_m = 0,3$

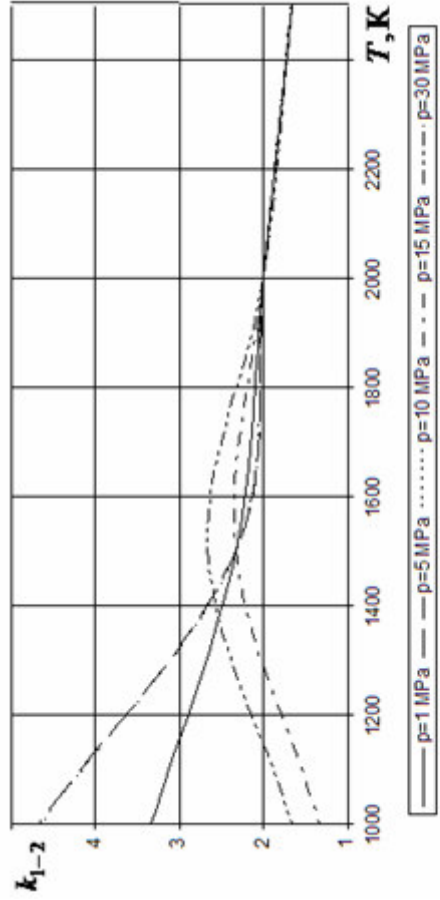


Рисунок 32 – Зависимость k_{1-2} от T ;
 ТОПЛИВО Воздух + PG - 1, $K_m = 0,3$

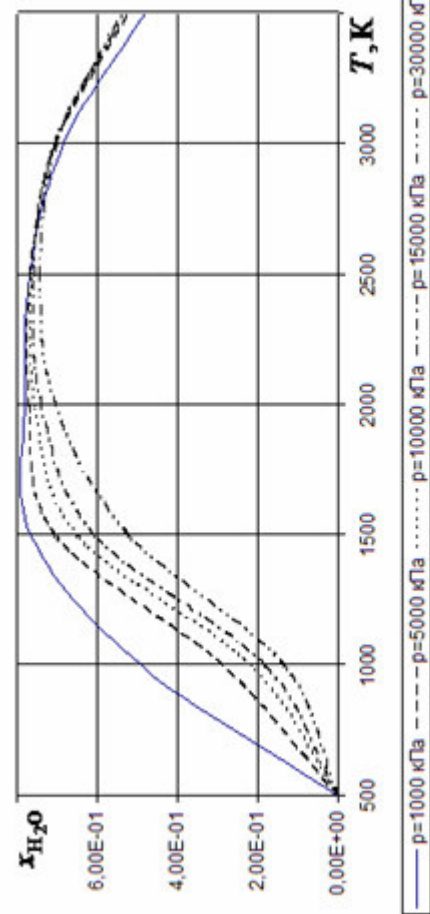


Рисунок 33 – Зависимость x_{H_2O} от T ;
топливо $O_2 + PG - 1$, $K_m = 0,3$

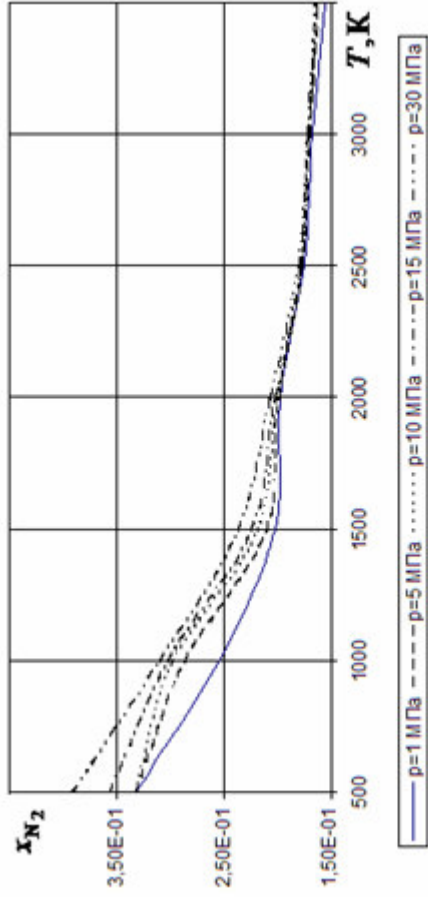


Рисунок 34 – Зависимость x_{N_2} от T ;
топливо $AT + HDMG$, $K_m = 0,3$

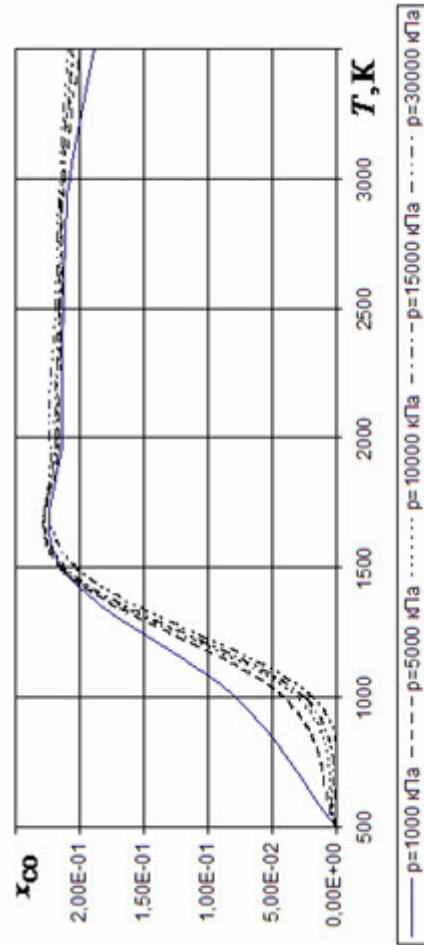


Рисунок 35 – Зависимость x_{CO} от T ;
топливо $O_2 + PG - 1$, $K_m = 0,3$

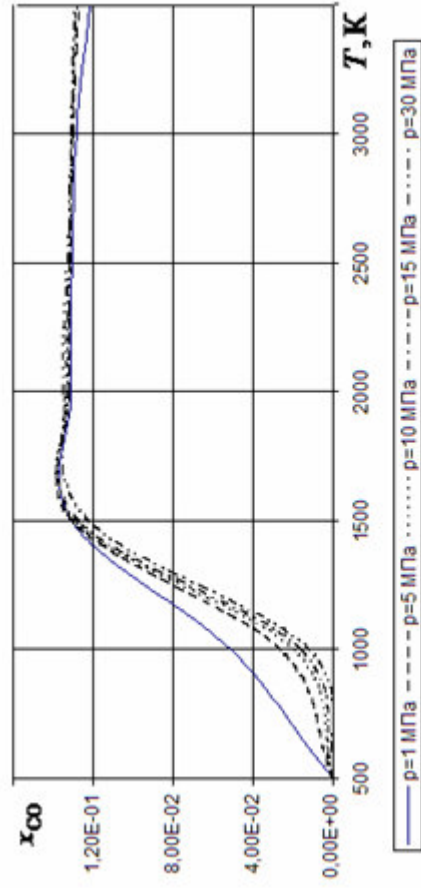


Рисунок 36 – Зависимость x_{CO} от T ;
топливо $AT + HDMG$, $K_m = 0,3$

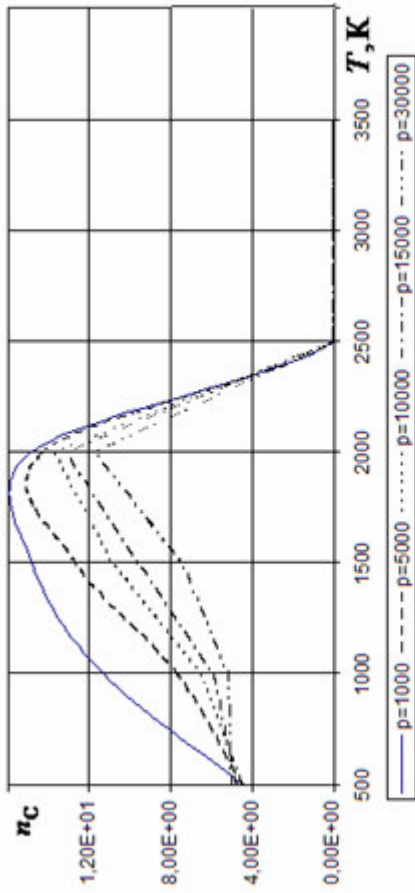


Рисунок 37 – Зависимость n_C от T ;
топливо АТ + НДМГ, $K_m = 0,3$

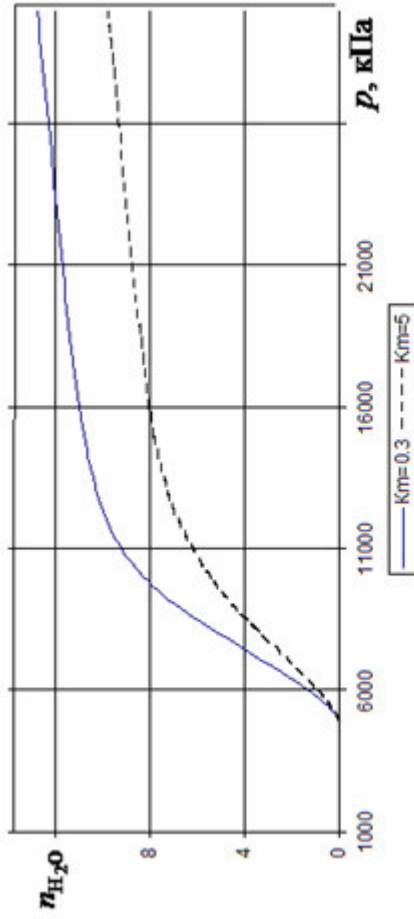


Рисунок 38 – Зависимость n_{H_2O} от p , $T = 500 K$;
топливо O2 + РГ - 1

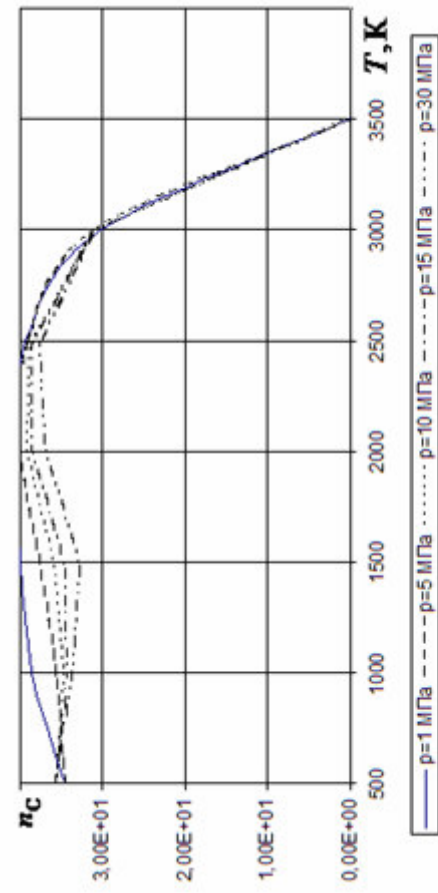


Рисунок 39 – Зависимость n_C от T ;
топливо O2 + РГ - 1, $K_m = 0,3$

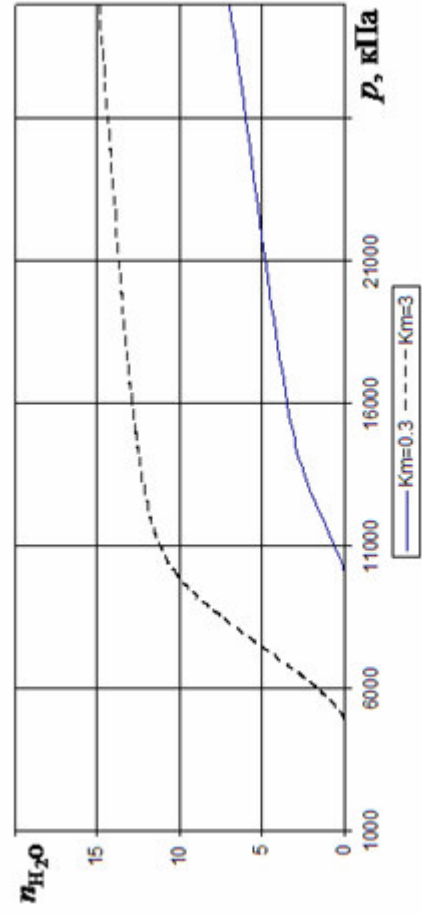


Рисунок 40 – Зависимость n_{H_2O} от p , $T = 500 K$;
топливо АТ + НДМГ

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial f_i(\bar{\sigma}^{(*)})}{\partial \ln p} \right)_T &= \sum_{j \in M_{(g)}} a_{ij} x_j^{(*)} \left(\frac{\partial \ln x_j^{(*)}}{\partial \ln p} \right)_T + \sum_{j \in M_{(g)}^{(\Gamma)}} a_{ij} \sum_{l \in \Gamma_j} \left(\frac{\partial \bar{n}_{jl}^{(*)}}{\partial \ln p} \right)_T + \\
&+ x_i^{(*)} \left(\frac{\partial \ln x_i^{(*)}}{\partial \ln p} \right)_T - b_i \bar{N}^{(*)} \left(\frac{\partial \ln \bar{N}^{(*)}}{\partial \ln p} \right)_T = 0, \quad i \in A_{(g)}^{(0)}, \\
\left(\frac{\partial f_i(\bar{\sigma}^{(*)})}{\partial \ln p} \right)_T &= \sum_{j \in M_{(g)}} a_{ij} x_j^{(*)} \left(\frac{\partial \ln x_j^{(*)}}{\partial \ln p} \right)_T + \sum_{j \in M_{(g)}^{(\Gamma)}} a_{ij} \sum_{l \in \Gamma_j} \left(\frac{\partial \bar{n}_{jl}^{(*)}}{\partial \ln p} \right)_T + \\
&+ x_i^{(*)} \left(\frac{\partial \ln x_i^{(*)}}{\partial \ln p} \right)_T + \left(\frac{\partial \bar{n}_{il}^{(*)}}{\partial \ln p} \right)_T - b_i \bar{N}^{(*)} \left(\frac{\partial \ln \bar{N}^{(*)}}{\partial \ln p} \right)_T = 0, \quad i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad l \in \Gamma_i, \\
\left(\frac{\partial f_0(\bar{\sigma}^{(*)})}{\partial \ln p} \right)_T &= \left(\frac{\partial \lambda_0}{\partial \ln p} \right)_T = 0.
\end{aligned}$$

Таким образом, вычисление координат вектора производных

$$\bar{d}^{(p)} = \left(\left(\frac{\partial \lambda_0}{\partial \ln p} \right)_T, \left(\frac{\partial \ln \bar{N}}{\partial \ln p} \right)_T, \dots, \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln p} \right)_T, \dots, \left(\frac{\partial \bar{n}_{kl}}{\partial \ln p} \right)_T, \dots \right), \quad j \in B_{(g)}, \quad k \in B_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad l \in \Gamma_k,$$

основывается на решении уравнения

$$\bar{W}(\bar{\sigma}^{(*)}) \bar{d}^{(p)} = \bar{\zeta}^{(p)}, \quad (304)$$

где $\bar{\zeta}^{(p)} = (\zeta_0^{(p)}, \zeta_{\bar{N}}^{(p)}, \dots, \zeta_j^{(p)}, \dots, \zeta_{kl}^{(p)}, \dots)$, $j \in B_{(g)}$, $k \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$, $l \in \Gamma_k$, и

$$\zeta_0^{(p)} = 0, \quad \zeta_{\bar{N}}^{(p)} = 0, \quad \zeta_i^{(p)} = 0, \quad i \in A_{(g)}, \quad \zeta_j^{(p)} = \xi_j, \quad j \in M_{(g)},$$

$$\zeta_{jk}^{(p)} = \xi_{jk}, \quad k \in \Gamma_j, \quad j \in M_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad \zeta_{il}^{(p)} = 1, \quad i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad l \in \Gamma_i.$$

Дифференцирование уравнения (267) по $\ln T$ при $p = const$ приводит к системе

$$\left(\frac{\partial f_j(\bar{\sigma}^{(*)})}{\partial \ln T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln x_j^{(*)}}{\partial \ln T} \right)_p - \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ij} \left(\frac{\partial \ln x_i^{(*)}}{\partial \ln T} \right)_p +$$

$$+ \xi_j \left(\frac{\partial \lambda_0^{(*)}}{\partial \ln T} \right)_p - \left(\frac{\partial \pi_j}{\partial \ln T} \right)_p = 0, \quad j \in M_{(g)},$$

$$\left(\frac{\partial f_{jk}(\bar{\sigma}^{(*)})}{\partial \ln T} \right)_p = - \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ij} \left(\frac{\partial \ln x_i^{(*)}}{\partial \ln T} \right)_p + \xi_{jk} \left(\frac{\partial \lambda_0^{(*)}}{\partial \ln T} \right)_p - \left(\frac{\partial \pi_{jk}}{\partial \ln T} \right)_p = 0, \quad k \in \Gamma_j, \quad j \in M_{(g)}^{(\Gamma)},$$

$$\left(\frac{\partial f_{il}(\bar{\sigma}^{(*)})}{\partial \ln T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln x_i^{(*)}}{\partial \ln T} \right)_p + \left(\frac{\partial \lambda_0^{(*)}}{\partial \ln T} \right)_p - \left(\frac{\partial \pi_{il}}{\partial \ln T} \right)_p = 0, \quad i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad l \in \Gamma_i,$$

$$\left(\frac{\partial f_N(\bar{\sigma}^{(*)})}{\partial \ln T} \right)_p = \sum_{k \in B_{(g)}} x_k^{(*)} \left(\frac{\partial \ln x_k^{(*)}}{\partial \ln T} \right)_p = 0,$$

$$\left(\frac{\partial f_i(\bar{\sigma}^{(*)})}{\partial \ln T} \right)_p = \sum_{j \in M_{(g)}} a_{ij} x_j^{(*)} \left(\frac{\partial \ln x_j^{(*)}}{\partial \ln T} \right)_p + \sum_{j \in M_{(g)}^{(\Gamma)}} a_{ij} \sum_{l \in \Gamma_j} \left(\frac{\partial \bar{n}_{jl}^{(*)}}{\partial \ln T} \right)_p + x_i^{(*)} \left(\frac{\partial \ln x_i^{(*)}}{\partial \ln T} \right)_p - b_i \bar{N}^{(*)} \left(\frac{\partial \ln \bar{N}^{(*)}}{\partial \ln T} \right)_p = 0, \quad i \in A_{(g)}^{(0)},$$

$$\left(\frac{\partial f_i(\bar{\sigma}^{(*)})}{\partial \ln T} \right)_p = \sum_{j \in M_{(g)}} a_{ij} x_j^{(*)} \left(\frac{\partial \ln x_j^{(*)}}{\partial \ln T} \right)_p + \sum_{j \in M_{(g)}^{(\Gamma)}} a_{ij} \sum_{l \in \Gamma_j} \left(\frac{\partial \bar{n}_{jl}^{(*)}}{\partial \ln T} \right)_p + x_i^{(*)} \left(\frac{\partial \ln x_i^{(*)}}{\partial \ln T} \right)_p + \left(\frac{\partial \bar{n}_{il}^{(*)}}{\partial \ln T} \right)_p - b_i \bar{N}^{(*)} \left(\frac{\partial \ln \bar{N}^{(*)}}{\partial \ln T} \right)_p = 0, \quad i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad l \in \Gamma_i,$$

$$\left(\frac{\partial f_0(\bar{\sigma}^{(*)})}{\partial \ln T} \right)_p = \left(\frac{\partial \lambda_0}{\partial \ln T} \right)_p = 0.$$

Таким образом, вычисление координат вектора

$$\bar{d}^{(T)} = \left(\left(\frac{\partial \lambda_0}{\partial \ln T} \right)_p, \left(\frac{\partial \ln \bar{N}}{\partial \ln T} \right)_p, \dots, \left(\frac{\partial \ln x_j}{\partial \ln T} \right)_p, \dots, \left(\frac{\partial \bar{n}_k^{(c)}}{\partial \ln T} \right)_p, \dots \right), \quad j \in B_{(g)}, \quad k \in B_{(c)},$$

основывается на решении уравнения

$$\bar{W}(\bar{\sigma}^{(*)}) \bar{d}^{(T)} = \bar{\zeta}^{(T)}, \quad (305)$$

где $\bar{\zeta}^{(T)} = (\zeta_0^{(T)}, \zeta_N^{(T)}, \dots, \zeta_j^{(T)}, \dots, \zeta_{kl}^{(T)}, \dots)$, $j \in B_{(g)}$, $k \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$, $l \in \Gamma_k$, и

$$\zeta_0^{(T)} = 0, \quad \zeta_N^{(T)} = 0, \quad \zeta_i^{(T)} = 0, \quad i \in A_{(g)}, \quad \zeta_{il}^{(T)} = -\frac{\bar{H}_i - \bar{H}_l}{TR_0}, \quad i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad l \in \Gamma_i,$$

$$\zeta_j^{(T)} = -\frac{\bar{H}_j - \sum_{i \in A_{(g)}} a_{ij} \bar{H}_i - \sum_{m \in A_{(g)}^{(\Gamma)}, l \in \Gamma_m} a_{ml} \bar{H}_l}{TR_0}, \quad j \in M_{(g)},$$

$$\zeta_{jk}^{(T)} = -\frac{\bar{H}_k - \sum_{i \in A_{(g)}} a_{ij} \bar{H}_i - \sum_{m \in A_{(g)}^{(\Gamma)}, l \in \Gamma_m} a_{ml} \bar{H}_l}{TR_0}, \quad k \in \Gamma_j, \quad j \in M_{(g)}^{(\Gamma)}.$$

Очевидно, что, если уравнение (267) имеет решение, вычисленное с помощью метода Ньютона, то и уравнения (304), (305) имеют решения.

Полученные численные данные по составу и производным от состава представляют информационный базис вычисления термодинамических характеристик (44), (48), (51) и их производных, а также параметров (174), (182)-(188), (62), (64), (66), (70)-(70).

На рисунках 41–48 представлены результаты расчета параметров $\beta_T p$, c_v , R , h , a , χ . Из анализа рисунков следует вывод: параметры $\beta_T p$ и c_v положительны и непрерывны. Следовательно, наиболее вероятно, что механическая и термическая устойчивость есть неприемлемое свойство равновесного состояния термодинамических систем.

Пусть для термодинамической системы, описываемой равновесным состоянием $p, T = const$, определена справедливость уравнения состояния реального газа. Тогда математическая модель описания равновесного состояния

фундаментально представляется экстремальной задачей

$$\min_{\bar{q} \in Q^{(0)}} \bar{G}^{(r)}(p, T, \bar{q}), \quad (306)$$

эквивалентной задаче (150), где в соответствии с (183), (186) справедливо

$$\bar{G}^{(r)}(p, T, \bar{q}) = \bar{G}(p, T, \bar{q}) + \frac{A_G}{TR_0} \quad (307)$$

при

$$A_G = - \sum_{k \in B(g)} v_k \int_0^p \alpha_k(p, T, \bar{q}) dp, \quad (308)$$

$$\alpha_k(p, T, \bar{q}) = B(p, T, \bar{q}) - 2B_k(p, T, \bar{q}), \quad (309)$$

$$B(p, T, \bar{q}) = \frac{\sum_{j \in B(g)} v_j B_j(p, T, \bar{q})}{N}, \quad (310)$$

$$B_j(p, T, \bar{q}) = \frac{\sum_{i \in B(g)} v_i B_{ij}(T)}{N}. \quad (311)$$

Применение метода Лагранжа-Ньютона к задаче (306) при представлениях (307)-(311) приводит к формулированию экстремальной задачи

$$\min_{\bar{\lambda}, \bar{q} \in Q} L^{(r)}(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}), \quad (312)$$

где $L^{(r)}(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}) = \bar{G}^{(r)}(p, T, \bar{q}) + \lambda_0 \varphi_N(\bar{q}) + \sum_{i \in A(g)^{(0)}} \lambda_i \varphi_i(\bar{q}) + \sum_{i \in A(g)^{(1)}} \lambda_i \varphi_i(\bar{q})$ или

$$L^{(r)}(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}) = L(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}) + \frac{A_G}{TR_0}. \quad (313)$$

Из (313) следует, что для любой координаты ξ точки $\bar{q} \in Q$ справедливо выражение

$$\left(L^{(r)}(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}) \right)'_{\xi} = \left(L(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}) \right)'_{\xi} + \frac{1}{TR_0} (A_G)'_{\xi}. \quad (314)$$

Выражение (314) обуславливает справедливость утверждения о существовании фундаментальной взаимосвязи экстремальных задач для функций Лагранжа, сформулированных для термодинамических систем при учете уравнения

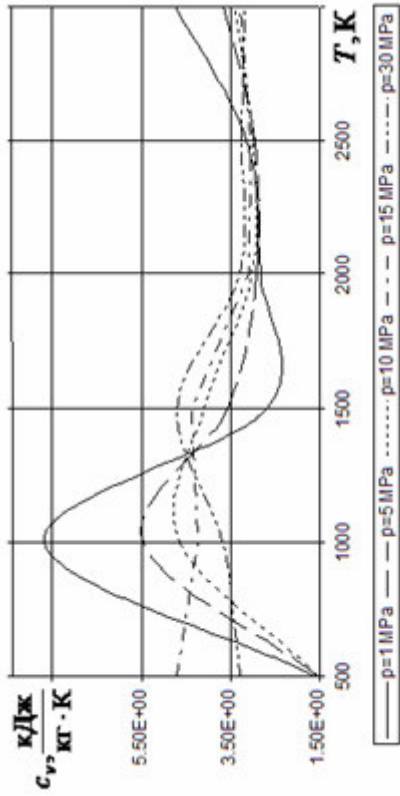


Рисунок 41 – Зависимость c_v от T ;
топливо АТ + НДМГ, $K_m = 0,3$

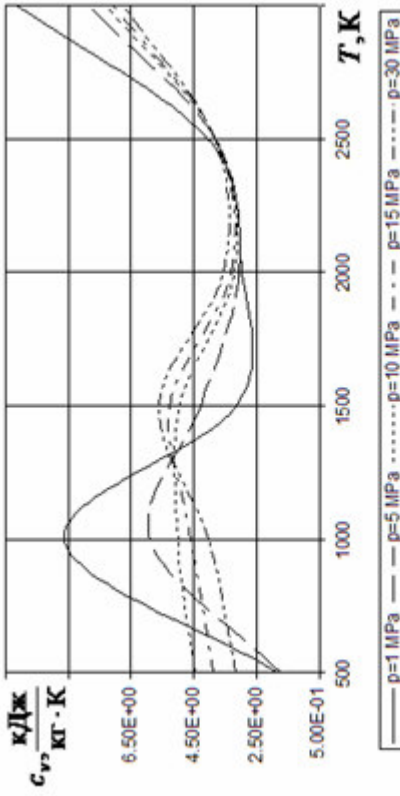


Рисунок 42 – Зависимость c_v от T ;
топливо O2 + PG -1, $K_m = 0,3$

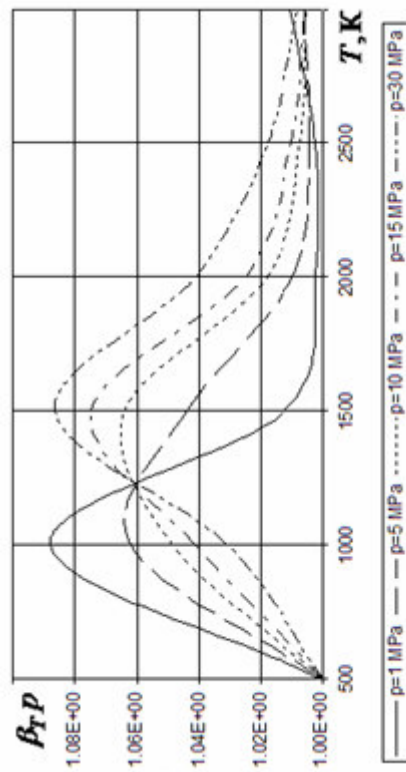


Рисунок 43 – Зависимость β_{Tp} от T ;
топливо АТ + НДМГ, $K_m = 0,3$

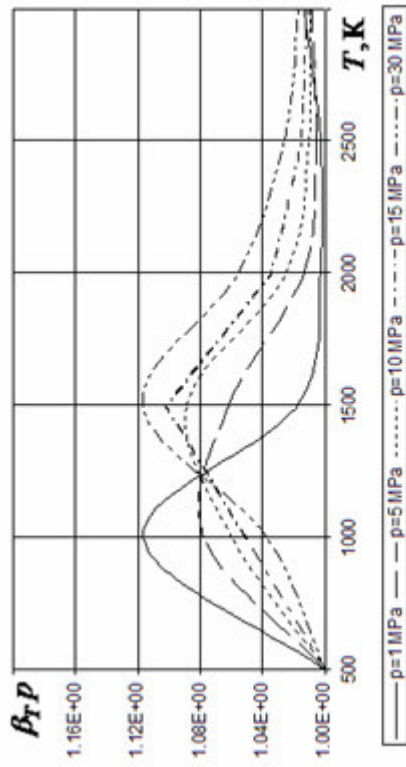


Рисунок 44 – Зависимость β_{Tp} от T ;
топливо O2 + PG -1, $K_m = 0,3$

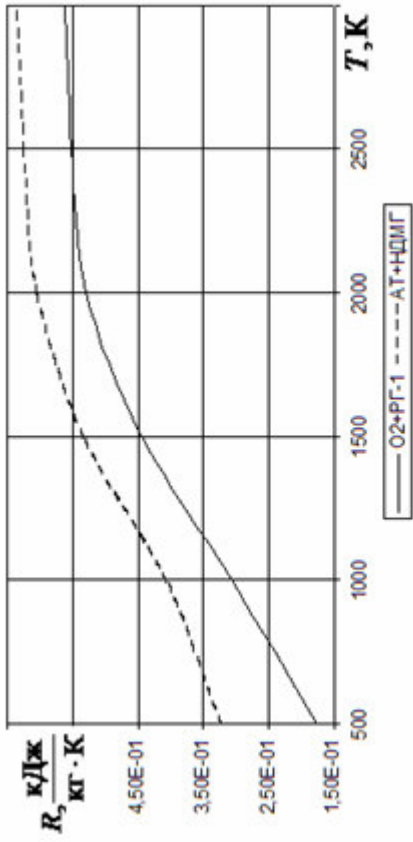


Рисунок 45 – Зависимость R от T ,
 $p = 30$ МПа, $K_m = 0,3$



Рисунок 46 – Зависимость h от T ,
 $p = 30$ МПа, $K_m = 0,3$

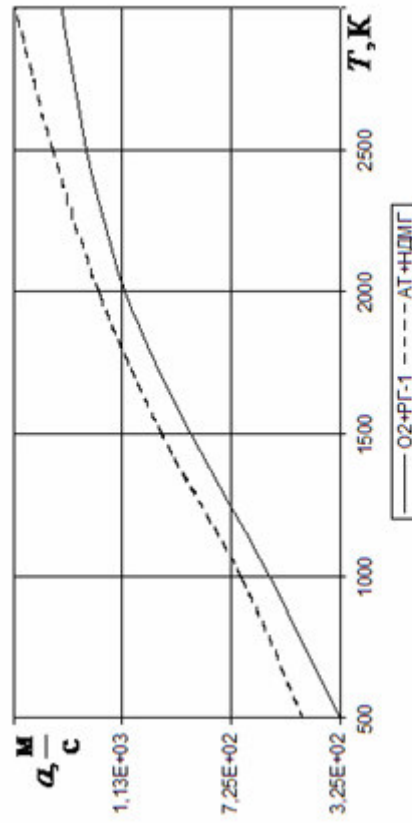


Рисунок 47 – Зависимость α от T ,
 $p = 30$ МПа, $K_m = 0,3$

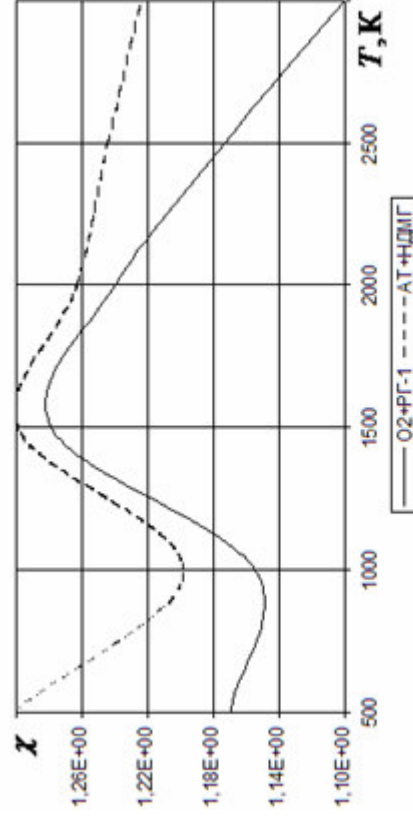


Рисунок 48 – Зависимость χ от T ,
 $p = 30$ МПа, $K_m = 0,3$

состоянии идеального газа и при учете уравнения состояния реального газа. Из (308) получается

$$(A_G)'_{\xi} = - \sum_{j \in B_{(g)}} \left\{ (v_j)'_{\xi} \int_0^p \alpha_j dp + v_j \int_0^p (\alpha_j)'_{\xi} dp \right\}, \quad (315)$$

а из (309) выводитсяся

$$(\alpha_j)'_{\xi} = (B)'_{\xi} - 2(B_j)'_{\xi}. \quad (316)$$

Формула (311) приводит к математической записи

$$(B_j)'_{\xi} = (N^{-1})'_{\xi} \sum_{i \in B_{(g)}} v_i B_{ij}(T) + N^{-1} \sum_{i \in B_{(g)}} (v_i)'_{\xi} B_{ij}(T).$$

Пусть определено $B_j^{(\xi)} = N^{-1} \sum_{i \in B_{(g)}} (v_i)'_{\xi} B_{ij}(T)$. Тогда

$$(B_j)'_{\xi} = N(N^{-1})'_{\xi} B_j + B_j^{(\xi)}. \quad (317)$$

Из (317) и (310) получается

$$(B_j)'_{\xi} = N(N^{-1})'_{\xi} B + N^{-1} \sum_{j \in B_{(g)}} \left\{ (v_j)'_{\xi} B_j + v_j (B_j)'_{\xi} \right\} \quad (318)$$

а из

$$\begin{aligned} \sum_{j \in B_{(g)}} \left\{ (v_j)'_{\xi} B_j + v_j (B_j)'_{\xi} \right\} &= \sum_{j \in B_{(g)}} \left\{ (v_j)'_{\xi} B_j + v_j \left[N(N^{-1})'_{\xi} B_j + B_j^{(\xi)} \right] \right\} = \\ &= \sum_{j \in B_{(g)}} (v_j)'_{\xi} B_j + N(N^{-1})'_{\xi} \sum_{j \in B_{(g)}} v_j B_j + \sum_{j \in B_{(g)}} v_j B_j^{(\xi)} \end{aligned}$$

при $N^{-1} \sum_{j \in B_{(g)}} (v_j)'_{\xi} B_j = N^{-1} \sum_{j \in B_{(g)}} v_j B_j^{(\xi)}$, что далее обозначается в виде $B^{(\xi)}$, следует

$$(B)'_{\xi} = 2 \left\{ N(N^{-1})'_{\xi} B + B^{(\xi)} \right\}. \quad (319)$$

Отсюда в соответствии с (316), а также с (317)-(319) получается

$$(\alpha_j)'_{\xi} = 2 \left\{ N(N^{-1})'_{\xi} B + B^{(\xi)} \right\} - 2 \left\{ N(N^{-1})'_{\xi} B_j + B_j^{(\xi)} \right\}$$

или $(\alpha_j)'_{\xi} = 2 \left\{ N(N^{-1})'_{\xi} (B - B_j) + (B^{(\xi)} - 2B_j^{(\xi)}) \right\}$ и, как следствие, из (315)

ВЫВОДИТСЯ

$$(A_G)'_{\xi} = - \sum_{j \in B(g)} \left\{ (v_j)'_{\xi} \int_0^p \alpha_j dp + 2v_j \int_0^p \left[N(N^{-1})'_{\xi} (B - B_j) + (B^{(\xi)} - 2B_j^{(\xi)}) \right] dp \right\}.$$

Итак,

$$(A_G)'_N = 2 \sum_{j \in B(g)} v_j \int_0^p N^{-1} (B - B_j) dp \quad (320)$$

и $(A_G)'_{v_l} = -2 \sum_{j \in B(g)} v_j \int_0^p (B^{(v_l)} - 2B_j^{(v_l)}) dp - \int_0^p \alpha_l dp$ или при $B_j^{(v_l)} = N^{-1} B_{jl}$ и при

$$B^{(v_l)} = N^{-1} B_l$$

$$(A_G)'_{v_l} = -2 \sum_{j \in B(g)} v_j \int_0^p N^{-1} (B_l - 2B_{jl}) dp - \int_0^p \alpha_l dp. \quad (321)$$

Пусть производится операция осреднения в виде (201), тогда из (320) следует

$$(A_G)'_N = 2p \left\{ \sum_{j \in B(g)} v_j N^{-1} B - \sum_{j \in B(g)} v_j N^{-1} B_j \right\}$$

или

$$(A_G)'_N = 0, \quad (322)$$

а из (321) получается $(A_G)'_{v_l} = -2 \left\{ \sum_{j \in B(g)} v_j N^{-1} B_l - \sum_{j \in B(g)} v_j N^{-1} B_{jl} \right\} - \int_0^p \alpha_l dp$ или

$$(A_G)'_{v_l} = -p \alpha_l. \quad (323)$$

Таким образом, система нелинейных уравнений поиска минимума функции Лагранжа (312) представляется набором уравнений (241)-(243), а также в соответствии с (322)-(323) уравнениями

$$u_N(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}) = 0, \quad (324)$$

$$u_j(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}) - \frac{p \alpha_j}{TR_0} = 0, \quad j \in B(g), \quad (325)$$

$$u_{jl}(p, T, \bar{\lambda}, \bar{q}) = 0, \quad l \in \Gamma_j, \quad j \in B(g)^{(\Gamma)}. \quad (326)$$

Пусть во множестве $A_{(g)}^{(\Gamma)}$ выделен элемент i , тогда очевидно, что система уравнений (324)-(326) включает выражения

$$\bar{G}_i(p, T) + \ln v_i - \ln N + 1 + \lambda_0 - \frac{p\alpha_i}{TR_0} + \lambda_i = 0, \quad (327)$$

$$\bar{G}_l(T) + \lambda_i = 0, \quad l \in \Gamma_i. \quad (328)$$

Из уравнений (327), (328) следует корректность определений

$$\lambda_i = - \left[\bar{G}_i(p, T) + \ln v_i - \ln N + 1 + \lambda_0 - \frac{p\alpha_i}{TR_0} \right], \quad i \in A_{(g)}, \quad (329)$$

$$\lambda_i = -\bar{G}_l(T), \quad l \in \Gamma_i, \quad i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}. \quad (330)$$

Из уравнений (329)-(330) для $l \in \Gamma_i$, где $i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}$, получается

$$\bar{G}_i(p, T) + \ln v_i - \ln N + 1 + \lambda_0 - \frac{p\alpha_i}{TR_0} = \bar{G}_l(T). \quad (331)$$

В терминологии множества \mathfrak{S} уравнение (331), где $l \in \Gamma_i$, $i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}$, приобретает вид

$$\omega_{il}^{(r)}(\bar{\chi}) = 0, \quad (332)$$

где $\omega_{il}^{(r)}(\bar{\chi}) = \omega_{il}(\bar{\chi}) - \theta_{il}$, $\theta_{il} = \frac{p\alpha_i}{TR_0}$.

Преобразование системы уравнений (324)-(326) на основе применения определений (329), (330) приводит к системе уравнений

$$\omega_j^{(r)}(\bar{\chi}) = 0, \quad j \in M_{(g)}, \quad (333)$$

где $\omega_j^{(r)}(\bar{\chi}) = \omega_j(\bar{\chi}) - \theta_j$, $\theta_j = \frac{p}{TR_0} \left(\alpha_j - \sum_{i \in A_{(g)}} a_{ij} \alpha_i \right)$,

$$\omega_{jk}^{(r)}(\bar{\chi}) = 0, \quad k \in \Gamma_j, \quad j \in M_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad (334)$$

где $\omega_{jk}^{(r)}(\bar{\chi}) = \omega_{jk}(\bar{\chi}) - \theta_{jk}(\bar{\chi})$, $\theta_{jk} = \frac{p}{TR_0} \left(- \sum_{i \in A_{(g)}} a_{ij} \alpha_i \right)$

$$\omega_0^{(r)}(\bar{\chi}) = 0, \quad (335)$$

где $\omega_0^{(r)}(\bar{\chi}) = \omega_0(\bar{\chi})$.

Переход от множества \mathfrak{Z} к эквивалентному множеству Σ обеспечивает представление системы уравнений (241)-(243), (332)-(335) в векторном виде

$$\bar{f}^{(r)}(\bar{\sigma}) = 0, \quad (336)$$

где

$$\bar{f}^{(r)}(\bar{\sigma}) = \bar{f}(\bar{\sigma}) - \bar{\theta}(\bar{\sigma}) \quad (337)$$

и $\bar{\theta}(\bar{\sigma}) = (\theta_1(\bar{\sigma}), \dots, \theta_n(\bar{\sigma})) = (\theta_0(\bar{\sigma}), \theta_{\bar{N}}(\bar{\sigma}), \dots, \theta_j(\bar{\sigma}), \dots, \theta_{kl}(\bar{\sigma}), \dots)$ при $\theta_0(\bar{\sigma}) = 0$, $\theta_{\bar{N}}(\bar{\sigma}) = 0$ и $\theta_i(\bar{\sigma}) = 0$ для любого $i \in A_{(g)}$. Как отмечено ранее, структуризация

$$\min_{\{B, B_j \mid j \in B_{(g)}\}} \bar{G}^{(r)}(p, T, \bar{q}^{(*)}), \quad (338)$$

где $\bar{q}^{(*)}$ есть решение задачи

$$\min_{\bar{q} \in Q^{(0)}} \bar{G}^{(r)}(p, T, \bar{q}, \{B, B_j \mid j \in B_{(g)}\}), \quad (339)$$

аналогичная (151)-(152), обеспечивает задаче (339) специальные свойства, в частности принадлежность к классу задач выпуклого программирования, что существенно снижает сложность математической модели.

Из определения $\bar{G}^{(r)}(p, T, \bar{q}, \{B, B_j \mid j \in B_{(g)}\}) = \bar{G}(p, T, \bar{q}) + \frac{A_G}{TR_0}$, где для осредненного варианта $A_G = -p \sum_{j \in B_{(g)}} v_j \alpha_j$, а также из структур (322)-(323) выводится, что для любых фиксированных элементов множества $\{B, B_j \mid j \in B_{(g)}\}$ решение системы уравнений (241)-(243), (332)-(335) или уравнения (336) представляет решение задачи (339).

Свойства функции $\bar{G}^{(r)}(p, T, \bar{q}, \{B, B_j \mid j \in B_{(g)}\})$, а также аналогии в структурах систем (252)-(255), (332)-(335) позволяют постулировать, что для решения задачи (339) возможно применение технологии, описанной ранее применительно к задаче (234), то есть

- оценка достижения точности по функции – приведенная энергия

Гиббса (119),

- оценка сходимости метода Ньютона при решении системы нелинейных уравнений (241)-(243), (332)-(335) на базе вычисления параметра $\bar{\mu}_0$ (290).

Пусть найдено некоторое решение $\bar{\sigma}^{(*)} \in \Sigma$ системы нелинейных уравнений (241)-(243), (332)-(335). Далее фиксируется, что получена точка $\bar{\chi}^{(kk)} = \bar{\sigma}^{(*)}$ и принимается

$$B_i = \sum_{j \in B_{(g)}} x_j \left(p, T, \bar{\chi}^{(kk)} \right) B_{ij}(T), \quad i \in B_{(g)}, \quad B = \sum_{i \in B_{(g)}} x_i \left(p, T, \bar{\chi}^{(kk)} \right) B_i \left(p, T, \bar{\chi}^{(kk)} \right).$$

Новые множества $\{B, B_j \mid j \in B_{(g)}\}$ вводятся в правую часть системы нелинейных уравнений (332)-(334) или векторного уравнения (336) и реализуется новый этап решения задачи (339) вычисления координат точки $\bar{\sigma}^{(*)}$ шага $kk+1$, где в качестве начальной точки принимается точка $\bar{\chi}^{(kk)}$ предыдущего шага (по аналогии с технологией [5]). Таким образом, конструируется последовательность точек $\left\{ \bar{\chi}^{(kk)} \right\}_{kk=1,2,\dots}$, предел $\bar{\chi}^{(*)} = \lim_{kk \rightarrow \infty} \bar{\chi}^{(kk)}$ которой и есть решение задачи (338).

Анализ уравнения (337) позволяет постулировать, что метод Лагранжа-Ньютона применительно к решению экстремальной задачи (312) для функции Лагранжа при учете уравнения состояния реального газа обеспечивает выполнение всех описанных ранее дополнительных условий, в частности, справедливости

- закона действующих масс (100), что следует из (333),
- равенства химических потенциалов веществ в различных агрегатных состояниях (100), что выводится из (325)-(326),
- правила фаз Гиббса (42),
- ограничений на количество частных конденсированных веществ во множествах Γ_k , где $k \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$.

Из уравнений (329), (330) при $l \in \Gamma_i$, где $i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}$, также выводится

$\bar{G}_i(p, T) + \ln x_i^{(*)} - \frac{p\alpha_i}{TR_0} = \bar{G}_l(T)$, то есть для любого частного конденсированного

атомарного вещества справедливо выражение $\bar{G}_i^{(r)}(p, T) + \ln x_i^{(*)} = \bar{G}_l(T)$ или

$\ln x_i^{(*)} = \tau_{il}^{(r)}(p, T, \bar{n})$. Отсюда следует $\tau_{il}^{(r)}(p, T, \bar{n}) = \tau_{il}(p, T, \bar{n}) + \frac{p\alpha_i}{TR_0}$, где для

параметра $\tau_{il}(p, T, \bar{n})$ справедливо определение (43). Аналогичное формальное выражение достаточно просто выводится и для любого конденсированного молекулярного вещества.

Итак, основу вычисления параметров термодинамических систем при учете уравнения состояния реального газа составляют вторые вириальные коэффициенты $B_{ij}(T)$, вычисление которых в соответствии с (74)-(76) базируется на известных приведенных вторых вириальных коэффициентах $B_{ij}^{(*)}(T_{ij}^{(*)})$. В

справочнике [5] представлены коэффициенты полинома $P_{kl} = \sum_{i=0}^7 a_i x_{kl}^i$,

обеспечивающего при $x_{kl} = (T_{kl}^{(*)})^{-1}$ вычисление $B_{ij}^{(*)}(T_{ij}^{(*)})$, где $T_{ij}^{(*)} \in [0,7;400]$. На

рисунках 49–52 представлены результаты расчета $B_{ij}^{(*)}(T_{ij}^{(*)})$. Как видно из

рисунков, на интервале $T_{ij}^{(*)} \in [0;7,5]$ полиномы справочника [5] не обеспечивают

справедливость фундаментального свойства функции - выпуклость. Поэтому

принято рациональным использовать числовые данные работы [79], где

представлена таблица функции $B_{ij}^{(*)}(T_{ij}^{(*)})$ в интервале $[0,3;400]$, удовлетворяющая

условию выпуклости функции. На основе данных работы [79] была произведена

интерполяция $B_{ij}^{(*)}(T_{ij}^{(*)})$ с помощью последовательности полиномов вида

$a_0(T_{ij}^{(*)})^2 + a_1(T_{ij}^{(*)}) + a_2$ (таблица 13). Анализ $B_{ij}^{(*)}(T_{ij}^{(*)})$, вычисленных по

различным полиномам и представленных на рисунках 49–52, приводит к выводу о

согласованности полиномов при $T_{ij}^{(*)} \geq 5$ и существенном различии при $T_{ij}^{(*)} < 5$. В

этой же работе [79] отображены табличные данные по производной $T_{ij}^{(*)} \frac{dB_{ij}^{(*)}}{dT_{ij}^{(*)}}$ или

$\frac{dB_{ij}^{(*)}}{d \ln T}$, интерполяция которых реализуется с помощью полиномов

$\frac{dB_{ij}^{(*)}}{d \ln T} = b_0(T_{ij}^{(*)})^2 + b_1(T_{ij}^{(*)}) + b_2$. Известные коэффициенты полиномов

обеспечивают вычисление второй производной по формуле

$$\frac{d^2 B_{ij}^{(*)}}{d \ln T^2} = T_{ij}^{(*)} \frac{d}{dT_{ij}^{(*)}} (b_0(T_{ij}^{(*)})^2 + b_1(T_{ij}^{(*)}) + b_2) = T_{ij}^{(*)} (2b_0 T_{ij}^{(*)} + b_1).$$

Таблица 13 – Коэффициенты полиномов аппроксимации

$(T_{ij}^{(*)})_{\max}$	a_0	a_1	a_2
0,4	$-8,3392520 \times 10^2$	$7,2456510 \times 10^2$	$-1,7019684 \times 10^2$
0,5	$-2,0181800 \times 10^2$	$2,3242250 \times 10^2$	$-7,4476955 \times 10^1$
0,6	$-7,4000840 \times 10^1$	$1,0662327 \times 10^2$	$-4,3531628 \times 10^1$
0,7	$-3,4324840 \times 10^1$	$5,9501630 \times 10^1$	$-2,9542006 \times 10^1$
0,8	$-1,8481160 \times 10^1$	$3,7479856 \times 10^1$	$-2,1890168 \times 10^1$
0,9	$-1,1020220 \times 10^1$	$2,5605485 \times 10^1$	$-1,7165673 \times 10^1$
1,0	$-7,0750600 \times 10^0$	$1,8532943 \times 10^1$	$-1,3995964 \times 10^1$
1,1	$-4,8028000 \times 10^0$	$1,4002952 \times 10^1$	$-1,1738233 \times 10^1$
1,2	$-3,4050000 \times 10^0$	$1,0935750 \times 10^1$	$-1,0055649 \times 10^1$
1,3	$-2,4994200 \times 10^0$	$8,7669950 \times 10^0$	$-8,7571784 \times 10^0$
1,4	$-1,8876800 \times 10^0$	$7,1793040 \times 10^0$	$-7,7270207 \times 10^0$
1,5	$-1,4598200 \times 10^0$	$5,9831250 \times 10^0$	$-6,8909757 \times 10^0$
1,6	$-1,1516200 \times 10^0$	$5,0597390 \times 10^0$	$-6,1993467 \times 10^0$

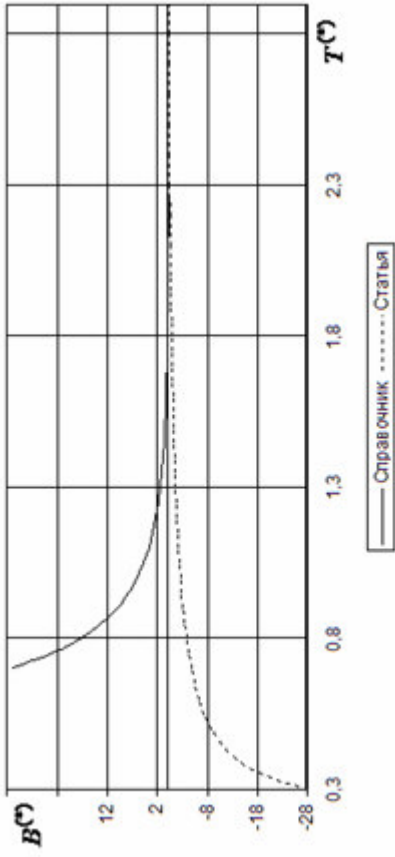


Рисунок 49 – Зависимость $B^{(*)}$ от $T^{(*)}$, $T^{(*)} \in [0.3; 2.9]$

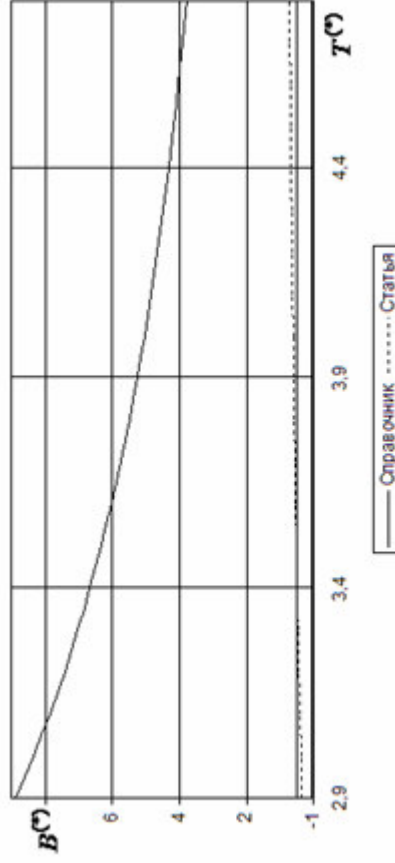


Рисунок 50 – Зависимость $B^{(*)}$ от $T^{(*)}$, $T^{(*)} \in [2.9; 4.8]$

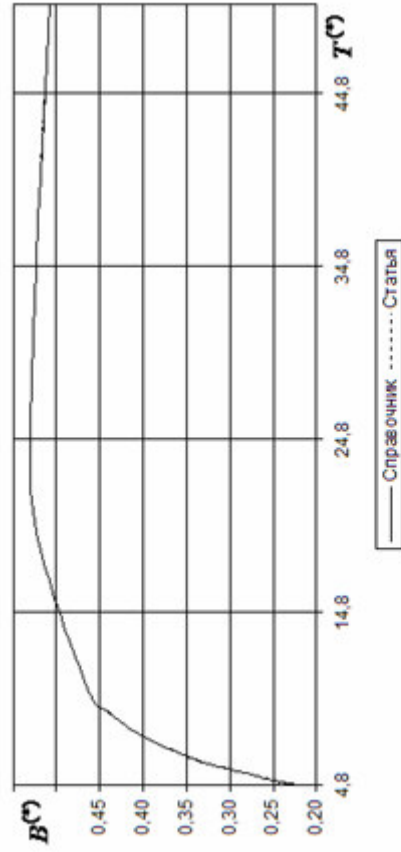


Рисунок 51 – Зависимость $B^{(*)}$ от $T^{(*)}$, $T^{(*)} \in [5; 50]$

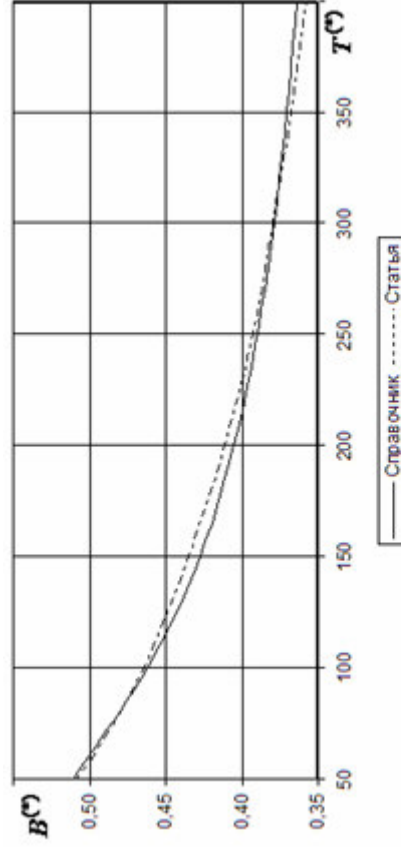


Рисунок 52 – Зависимость $B^{(*)}$ от $T^{(*)}$, $T^{(*)} \in [50; 400]$

Продолжение таблицы 13

$(T_{ij}^{(*)})_{\max}$	a_0	a_1	a_2
1,7	$-9,2423000 \times 10^{-1}$	$4,3329101 \times 10^0$	$-5,6185389 \times 10^0$
1,8	$-7,5281800 \times 10^{-1}$	$3,7506941 \times 10^0$	$-5,1241523 \times 10^0$
1,9	$-6,2118600 \times 10^{-1}$	$3,2772477 \times 10^0$	$-4,6984365 \times 10^0$
2,0	$-5,1841600 \times 10^{-1}$	$2,8870422 \times 10^0$	$-4,3280457 \times 10^0$
2,2	$-4,0345800 \times 10^{-1}$	$2,4241005 \times 10^0$	$-3,8619943 \times 10^0$
2,4	$-2,9652050 \times 10^{-1}$	$1,9546658 \times 10^0$	$-3,3468156 \times 10^0$
2,6	$-2,2411550 \times 10^{-1}$	$1,6077886 \times 10^0$	$-2,9313629 \times 10^0$
2,8	$-1,7341050 \times 10^{-1}$	$1,3445476 \times 10^0$	$-2,5897021 \times 10^0$
3,0	$-1,3684400 \times 10^{-1}$	$1,1400621 \times 10^0$	$-2,3038242 \times 10^0$
3,2	$-1,0979800 \times 10^{-1}$	$9,7798230 \times 10^{-1}$	$-2,0609988 \times 10^0$
3,4	$-8,9394000 \times 10^{-2}$	$8,4753090 \times 10^{-1}$	$-1,8524913 \times 10^0$
3,6	$-7,3721000 \times 10^{-2}$	$7,4105190 \times 10^{-1}$	$-1,6716426 \times 10^0$
3,8	$-6,1479500 \times 10^{-2}$	$6,5298735 \times 10^{-1}$	$-1,5132600 \times 10^0$
4,0	$-5,1772000 \times 10^{-2}$	$5,7926650 \times 10^{-1}$	$-1,3732971 \times 10^0$
4,2	$-4,3989500 \times 10^{-2}$	$5,1704795 \times 10^{-1}$	$-1,2489429 \times 10^0$
4,4	$-3,7650500 \times 10^{-2}$	$4,6383015 \times 10^{-1}$	$-1,1372481 \times 10^0$
4,6	$-3,2474000 \times 10^{-2}$	$4,1828710 \times 10^{-1}$	$-1,0370757 \times 10^0$
4,8	$-2,8219000 \times 10^{-2}$	$3,7915840 \times 10^{-1}$	$-9,4711949 \times 10^{-1}$
5,0	$-2,4648000 \times 10^{-2}$	$3,4489260 \times 10^{-1}$	$-8,6491949 \times 10^{-1}$
7,0	$-1,4188385 \times 10^{-2}$	$2,3663310 \times 10^{-1}$	$-5,8511234 \times 10^{-1}$
8,0	$-7,4192950 \times 10^{-3}$	$1,4863493 \times 10^{-1}$	$-3,0081056 \times 10^{-1}$

Продолжение таблицы 13

$(T_{ij}^{(*)})_{\max}$	a_0	a_1	a_2
10,0	$-3,4432150 \times 10^{-3}$	$8,5698535 \times 10^{-2}$	$-5,1788560 \times 10^{-2}$
30,0	$-3,1473825 \times 10^{-4}$	$1,5892039 \times 10^{-2}$	$3,3342873 \times 10^{-1}$
50,0	$-9,3157500 \times 10^{-6}$	$-1,8294150 \times 10^{-4}$	$5,4079788 \times 10^{-1}$
70,0	$2,9345000 \times 10^{-6}$	$-1,3376770 \times 10^{-3}$	$5,6790903 \times 10^{-1}$
80,0	$3,5066000 \times 10^{-6}$	$-1,4120500 \times 10^{-3}$	$5,7031185 \times 10^{-1}$
100,0	$3,1474500 \times 10^{-6}$	$-1,3525715 \times 10^{-3}$	$5,6785213 \times 10^{-1}$
300,0	$1,0666995 \times 10^{-6}$	$-8,4638785 \times 10^{-4}$	$5,3804127 \times 10^{-1}$
400,0	$4,7635550 \times 10^{-7}$	$-5,5121585 \times 10^{-4}$	$5,0262063 \times 10^{-1}$

В таблице 14 представлено изменение параметров вычислительного процесса в процессе вычисления состава гетерогенной термодинамической системы, соответствующей топливу АТ + РГ -1 при $K_m=5$, $p=30$ МПа и $T=2500$ К методом Лагранжа-Ньютона. Как видно из таблицы, метод Лагранжа-Ньютона, сходится и достаточно быстро. И при этом для каждого kk уточнение функций B , B_j , где $j \in B_{(g)}$, реализуется за не более, чем три шага метода Лагранжа-Ньютона.

Решение задачи имеет следующие параметры состава (превышающие 10^{-5}),
 $N = 33,15652$, $x_H = 4,685814 \times 10^{-5}$, $x_O = 9,388203 \times 10^{-5}$, $x_{H_2O} = 0,3490155$,

$$x_{CO} = 6,816925 \times 10^{-3}, x_{CO_2} = 0,3526797, x_{H_2} = 1,003095 \times 10^{-3},$$

$$x_{HO_2} = 1,531713 \times 10^{-5}, x_{N_2} = 0,2715359, x_{NO} = 3,216229 \times 10^{-3},$$

$$x_{NO_2} = 1,255942 \times 10^{-5}, x_{O_2} = 1,248867 \times 10^{-2}, x_{OH} = 3,060707 \times 10^{-3}.$$

Предварительное вычисление суммарного числа молей для идеальной модели газовой фазы определяет $N = 33.157$, то есть относительное отклонение по параметру N не превышает 0,04%, что согласуется с известными данными [5].

Хорошее совпадение результатов расчетов с известными данными [141] позволило перейти на выполнение серии расчетов. Итак, на рисунках 53–56 представлены результаты расчета отклонений δ_Φ параметров Φ для систем с идеальным газом и параметров $\Phi^{(r)}$ для систем при учете уравнения состояния реального газа, где $\delta_\Phi = \frac{\Phi - \Phi^{(r)}}{\Phi} 100\%$, что привело к следующему утверждению.

Таблица 14 – Характеристики метода Лагранжа-Ньютона

kk	Метод Лагранжа-Ньютона			
	$N^{(kk)}$	$\alpha_0^{(kk)}$	$\mu_0^{(kk)}$	$\bar{\delta}^{(kk)}$
0	33,15645	114,9786	$1,888 \times 10^7$	$3,003 \times 10^0$
	33,15652	114,4681	$7,843 \times 10^0$	$1,054 \times 10^{-5}$
	33,15652	114,4680	$4,549 \times 10^{-5}$	$6,114 \times 10^{-11}$
1	33,15652	114,4680	$4,588 \times 10^2$	$6,167 \times 10^{-4}$
	33,15652	114,4681	$3,324 \times 10^{-7}$	$4,467 \times 10^{-13}$
2	33,15652	114,4681	$9,725 \times 10^{-3}$	$1,307 \times 10^{-8}$
	33,15652	114,4681	$3,359 \times 10^{-7}$	$4,515 \times 10^{-13}$

Предварительное вычисление суммарного числа молей для идеальной модели газовой фазы определяет $N = 33,157$, то есть относительное отклонение по параметру N не превышает 0,04%, что согласуется с известными данными [5].

Хорошее совпадение результатов расчетов с известными данными [141] позволило перейти на выполнение серии расчетов. Итак, на рисунках 53–56 представлены результаты расчета отклонений δ_Φ параметров Φ для систем с идеальным газом и параметров $\Phi^{(r)}$ для систем при учете уравнения состояния

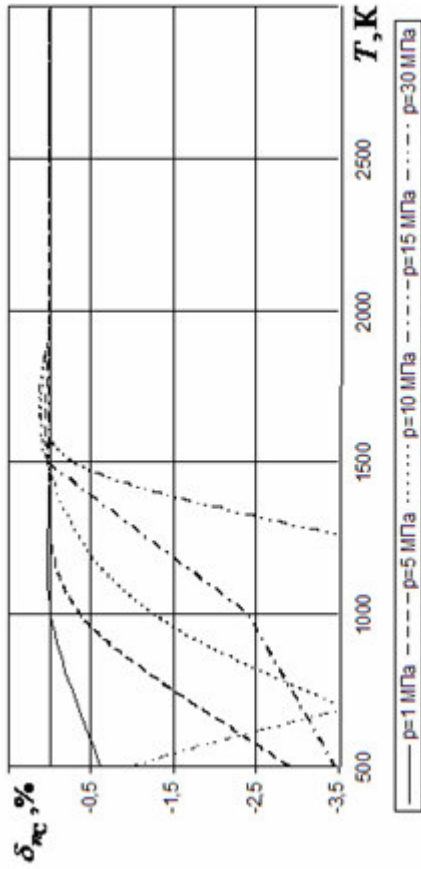


Рисунок 53 – Зависимость δ_{nC} от T ;

ТОПЛИВО АТ + НДМГ, $K_m = 0,3$

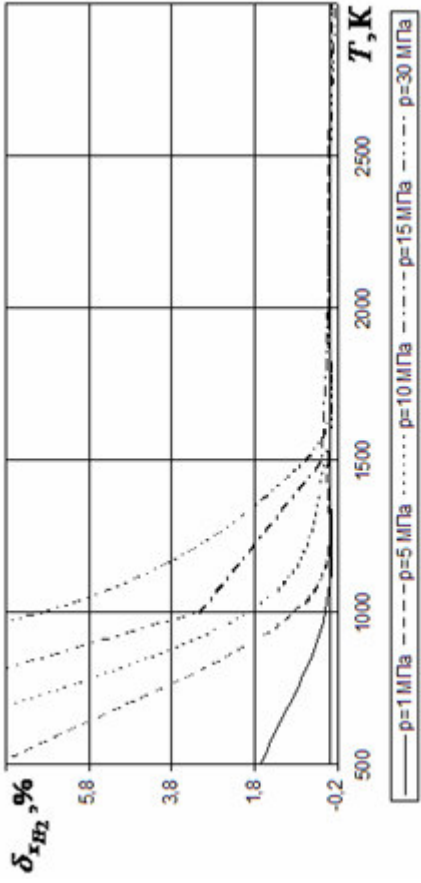


Рисунок 54 – Зависимость δ_{xH_2} от T ;

ТОПЛИВО O2 + PG -1, $K_m = 0,3$

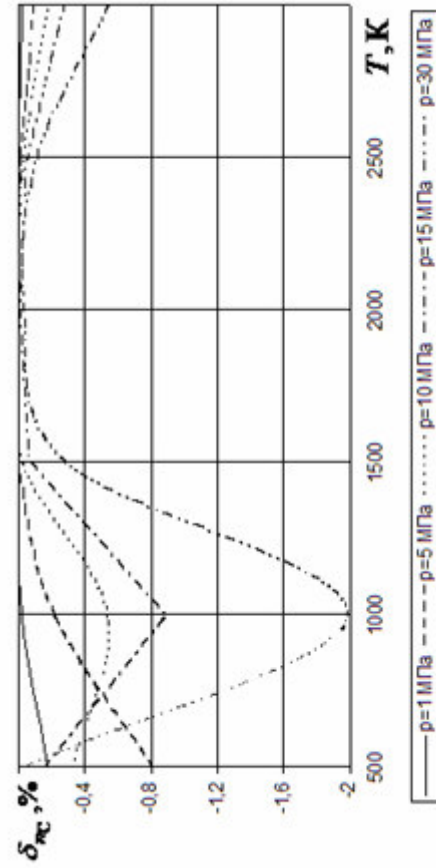


Рисунок 55 – Зависимость δ_{nC} от T ;

ТОПЛИВО O2 + PG -1, $K_m = 0,3$

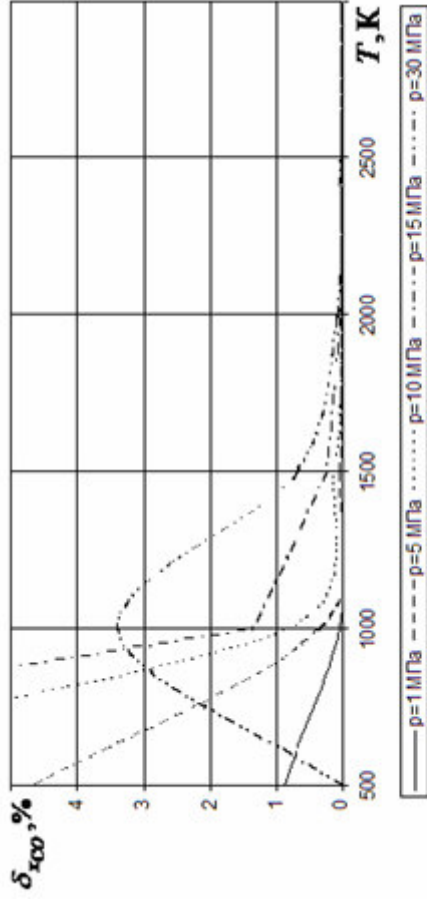


Рисунок 56 – Зависимость δ_{xCO} от T ;

ТОПЛИВО O2 + PG -1, $K_m = 0,3$

реального газа, где $\delta_\Phi = \frac{\Phi - \Phi^{(r)}}{\Phi} 100\%$, что привело к следующим положениям.

- При исследовании топлива $O_2 + \text{РГ} - 1$ при $K_m = 0,3$ и $T \geq 1000 \text{ К}$: для мольных долей веществ H_2, CO параметр $|\delta_\Phi|$ в большинстве случаев не превышает 8 %, однако при $T < 1000 \text{ К}$ существенно возрастает.
- При анализе топлив $O_2 + \text{РГ} - 1$ и $AT + \text{НДМГ}$ при $K_m = 0,3$ и $T \geq 1500 \text{ К}$: для числа молей конденсированного вещества C параметр $|\delta_\Phi|$ в большинстве случаев не превышает 0,5 %, однако при $T < 1500 \text{ К}$ существенно возрастает.

Мольные доли газообразных веществ и числа молей конденсированных веществ сохраняют свойства непрерывности и дифференцируемости, что обеспечивает возможности в вычислении производных от состава веществ.

На рисунках 57–60 представлены результаты расчета относительных отклонений δ_N и суммарного числа молей N газовой фазы термодинамических систем при учете уравнения состояния реального газа. При этом показано, что $|\delta_N|$ для топливных композиций $O_2 + \text{РГ} - 1$ и $AT + \text{НДМГ}$ при $K_m = 0,3$ не превышает 1%.

Известные данные по составу представляются фундаментом вычисления производных от состава, который реализуется на основе дифференцирования нелинейного уравнения (336). Дифференцирование уравнения (336) по $\ln p$ при

$T = \text{const}$ приводит к записи $\overline{\overline{W}} \left(\overline{\sigma}^{(*)} \right) \overline{d}^{(p)} = \overline{\zeta}^{(p,r)}$, где $\overline{\zeta}^{(p,r)} = \overline{\zeta}^{(p)} + \overline{\theta}^{(p)}$ и

$$\overline{\theta}^{(p)} = \left(\left(\frac{\partial \theta_0}{\partial \ln p} \right)_T, \left(\frac{\partial \theta_N}{\partial \ln p} \right)_T, \dots, \left(\frac{\partial \theta_j}{\partial \ln p} \right)_T, \dots, \left(\frac{\partial \theta_{kl}}{\partial \ln p} \right)_T, \dots \right), \quad j \in B_{(g)}, \quad k \in B_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad l \in \Gamma_k$$

при $\left(\frac{\partial \theta_0}{\partial \ln p} \right)_T = 0, \left(\frac{\partial \theta_N}{\partial \ln p} \right)_T = 0, \left(\frac{\partial \theta_i}{\partial \ln p} \right)_T = 0$ для любого $i \in A_{(g)}$. Из выводов

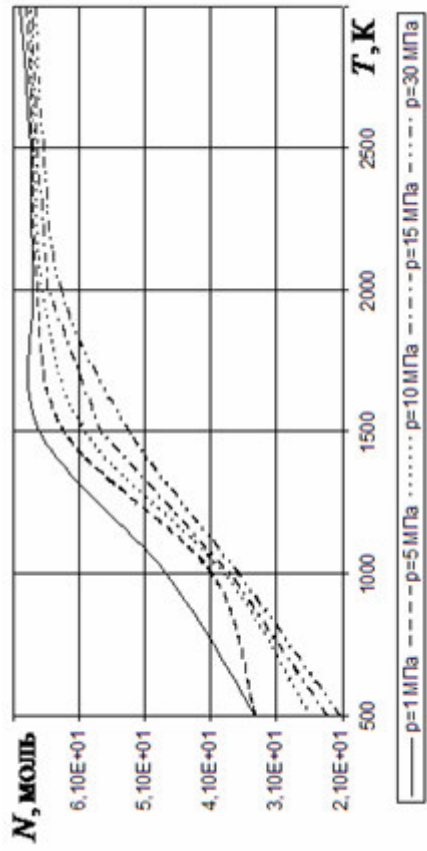


Рисунок 57 – Зависимость N от T ;
топливо $O_2 + PG - 1$, $K_m = 0,3$

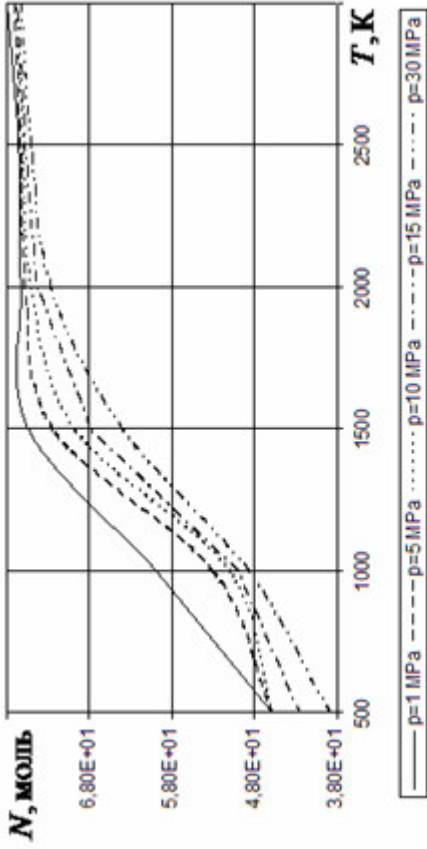


Рисунок 58 – Зависимость N от T ;
топливо $AT + HDMG$, $K_m = 0,3$

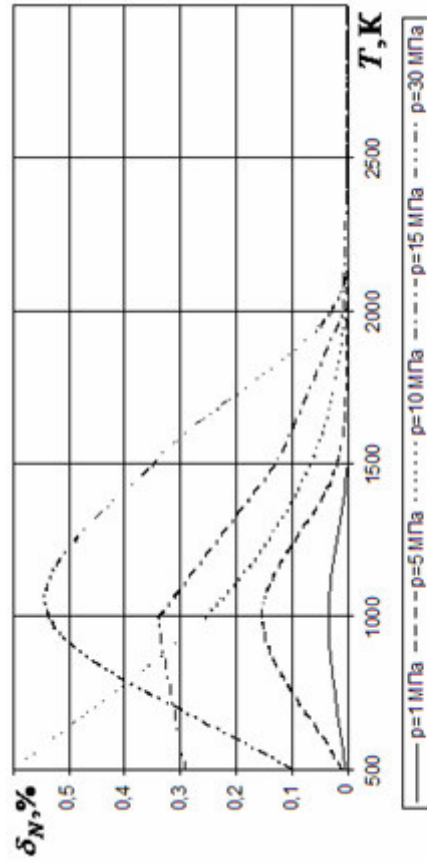


Рисунок 59 – Зависимость δ_N от T ;
топливо $O_2 + PG - 1$, $K_m = 0,3$

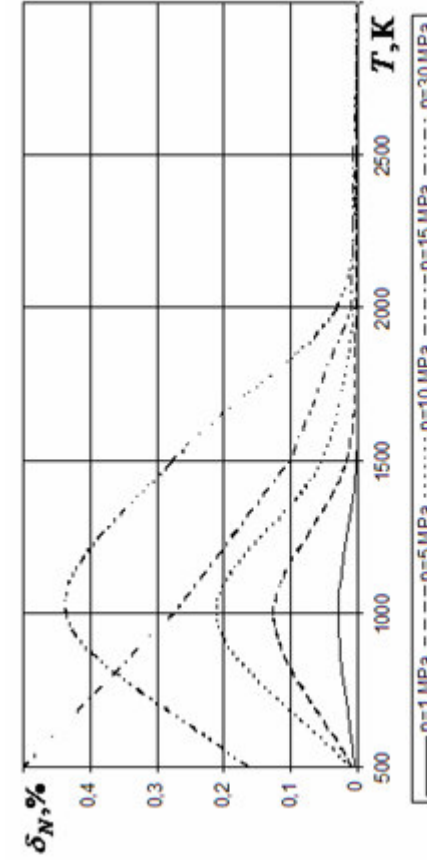


Рисунок 60 – Зависимость δ_N от T ;
топливо $AT + HDMG$, $K_m = 0,3$

$$\left(\frac{\partial B_k}{\partial \ln p}\right)_T = \sum_{j \in B_{(g)}} x_j \left(\frac{\partial x_j}{\partial \ln p}\right)_T B_{kj} = B_k^{(p)}, \quad k \in B_{(g)},$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial \ln p}\right)_T = \sum_{j \in B_{(g)}} \left\{ x_j \left(\frac{\partial x_j}{\partial \ln p}\right)_T B_j + x_j B_j^{(p)} \right\} = 2B^{(p)},$$

обеспечивающих справедливость соотношений $\left(\frac{\partial B_k}{\partial \ln p}\right)_{T, \bar{n}} = B_k^{(p)} = 0, \quad k \in B_{(g)},$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial \ln p}\right)_{T, \bar{n}} = 2B^{(p)} = 0, \text{ получается}$$

$$\left(\frac{\partial \alpha_k}{\partial \ln p}\right)_T = 2(B^{(p)} - B_k^{(p)}), \quad \left(\frac{\partial \theta_{il}}{\partial \ln p}\right)_T = \theta_{il} + \frac{p}{TR_0} \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial \ln p}\right)_T, \quad i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad l \in \Gamma_i,$$

$$\left(\frac{\partial \theta_j}{\partial \ln p}\right)_T = \theta_j + \frac{p}{TR_0} \left[\left(\frac{\partial \alpha_j}{\partial \ln p}\right)_T - \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ij} \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial \ln p}\right)_T \right], \quad j \in M_{(g)},$$

$$\left(\frac{\partial \theta_{jk}}{\partial \ln p}\right)_T = \theta_{jk} + \frac{p}{TR_0} \left[- \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ij} \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial \ln p}\right)_T \right], \quad k \in \Gamma_j, \quad j \in M_{(g)}^{(\Gamma)}.$$

Дифференцирование уравнения (336) по $\ln T$ при $p = const$ приводит к

уравнению $\overline{\overline{W}}(\overline{\sigma}^{(*)})\overline{d}^{(T)} = \overline{\zeta}^{(T,r)},$ где $\overline{\zeta}^{(T,r)} = \overline{\zeta}^{(T)} + \overline{\theta}^{(T)}, \quad \left(\frac{\partial \theta_N}{\partial \ln T}\right)_p = 0,$

$$\left(\frac{\partial \theta_0}{\partial \ln T}\right)_p = 0, \quad \overline{\theta}^{(T)} = \left(\left(\frac{\partial \theta_0}{\partial \ln T}\right)_p, \left(\frac{\partial \theta_N}{\partial \ln T}\right)_p, \dots, \left(\frac{\partial \theta_j}{\partial \ln T}\right)_p, \dots, \left(\frac{\partial \theta_{kl}}{\partial \ln T}\right)_p, \dots \right), \quad j \in B_{(g)},$$

$k \in B_{(g)}^{(\Gamma)}, \quad l \in \Gamma_k, \quad \left(\frac{\partial \theta_i}{\partial \ln T}\right)_p = 0$ для любого $i \in A_{(g)}.$

Из выводов

$$\left(\frac{\partial B_k}{\partial \ln T}\right)_p = \sum_{j \in B_{(g)}} \left[x_j \left(\frac{\partial x_j}{\partial \ln T}\right)_p B_{kj} + x_j \frac{dB_{kj}}{d \ln T} \right] = B_k^{(T)} + B_k^{(+)}, \quad k \in B_{(g)},$$

$$\left(\frac{\partial B}{\partial \ln T}\right)_p = \sum_{j \in B_{(g)}} \left\{ x_j \left(\frac{\partial x_j}{\partial \ln T}\right)_p B_j + x_j \frac{dB_j}{d \ln T} \right\} = 2B^{(T)} + B^{(+)},$$

обеспечивающих справедливость $\left(\frac{\partial B_k}{\partial \ln T}\right)_{p,n} = B_k^{(+)}, k \in B_{(g)}, \left(\frac{\partial B}{\partial \ln T}\right)_p = B^{(+)},$

получается

$$\left(\frac{\partial \alpha_k}{\partial \ln T}\right)_p = 2(B^{(T)} - B_k^{(T)}) + (B^{(+)} - 2B_k^{(+)}),$$

$$\left(\frac{\partial \theta_j}{\partial \ln T}\right)_p = -\theta_j + \frac{p}{TR_0} \left[\left(\frac{\partial \alpha_j}{\partial \ln T}\right)_p - \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ij} \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial \ln T}\right)_p \right], j \in M_{(g)},$$

$$\left(\frac{\partial \theta_{jk}}{\partial \ln T}\right)_p = -\theta_{jk} + \frac{p}{TR_0} \left[- \sum_{i \in A_{(g)}^{(0)}} a_{ij} \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial \ln T}\right)_p \right], k \in \Gamma_j, j \in M_{(g)}^{(\Gamma)},$$

$$\left(\frac{\partial \theta_{il}}{\partial \ln T}\right)_p = -\theta_{il} + \frac{p}{TR_0} \left(\frac{\partial \alpha_i}{\partial \ln T}\right)_p, i \in A_{(g)}^{(\Gamma)}, l \in \Gamma_i.$$

Полученные численные данные по составу и производным от состава представляют информационный базис вычисления термодинамических характеристик систем при учете уравнения состояния реального газа по формулам (209)-(212), (215)-(225).

На рисунках 61–72 представлены результаты расчета объема V , энтальпии h и энтропии s при учете уравнения состояния реального газа и относительных отклонений δ_V , δ_h и δ_s для топлив $O_2 + PГ - 1$, $AT + НДМГ$. Как видно из рисунков,

- объемы газовых фаз в функции температуры сохраняют свойства непрерывности и дифференцируемости по T и p , причем, $|\delta_V|$
 - при высоких и средних температурах не превышает 5%,
 - при низких температурах, в частности при 500 К, существенно возрастает,

- $|\delta_h|$ и $|\delta_s|$ при малых k_m не превышают, соответственно, 4 % и 3 %.

Из рисунков 73–76, где представлены результаты расчета параметров $\beta_T p$ и c_v при учете уравнения состояния реального газа, выводится: параметры всегда положительны и непрерывны. Следовательно, наиболее вероятно, что механическая и термическая устойчивость есть неприемлемое свойство равновесного состояния термодинамических систем.

2.3. Процесс горения при заданных $p_0, H_0 = const$

Как описано ранее, математическая модель состояния смеси веществ в точке завершения процесса горения при заданных p_0, H_0 (или равновесного состояния $p_0, H_0 = const$) представляется задачей вариационного исчисления вида

$$\min_{\bar{S} \in \{\bar{S}_{B(c)}^{(*)}\}} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} \bar{S}(p_0, T, \bar{q}) dT, \text{ где точки каждой кривой } \bar{S}_{B(c)}^{(*)}, \text{ соответствующей}$$

некоторому фиксированному составу множества конденсированных веществ $B_{(c)}^{(*)}$, представляются решением экстремальной задачи (116) для множества значений $T \in [T_{\min}, T_{\max}]$. В то же время решение задачи (116) классической математической модели для фиксированного множества $B_{(c)}^{(*)}$ при условии вариативности T позволяет получить точку минимума непосредственно на самой кривой $\bar{S}_{B(c)}^{(*)}$. Итак, классическая математическая модель равновесного состояния $p_0, H_0 = const$ (или $p, H = const$) фундаментально представляется экстремальной задачей

$$\min_{T \in [T, \bar{T}]} \bar{S}(p, T, \bar{q}^{(*)}), \quad (340)$$

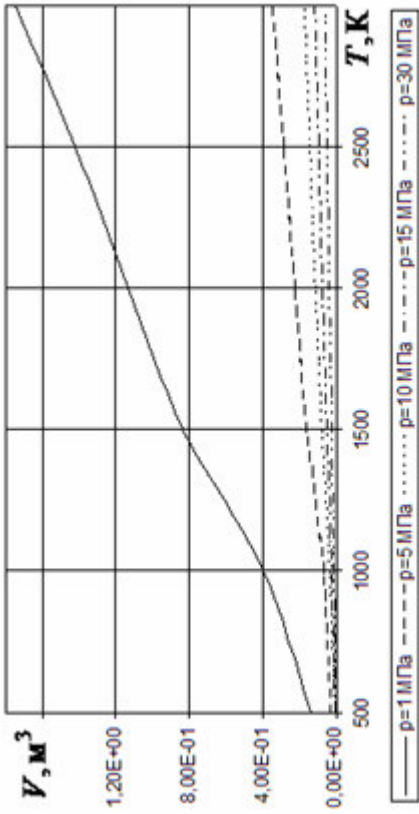


Рисунок 61 – Зависимость V от T ;
топливо $O_2 + PG - 1$, $K_m = 0,3$

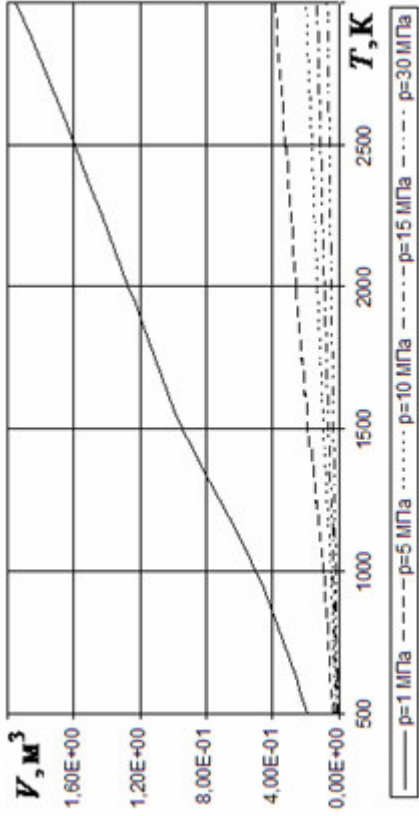


Рисунок 62 – Зависимость V от T ;
топливо $O_2 + HDMG$, $K_m = 0,3$

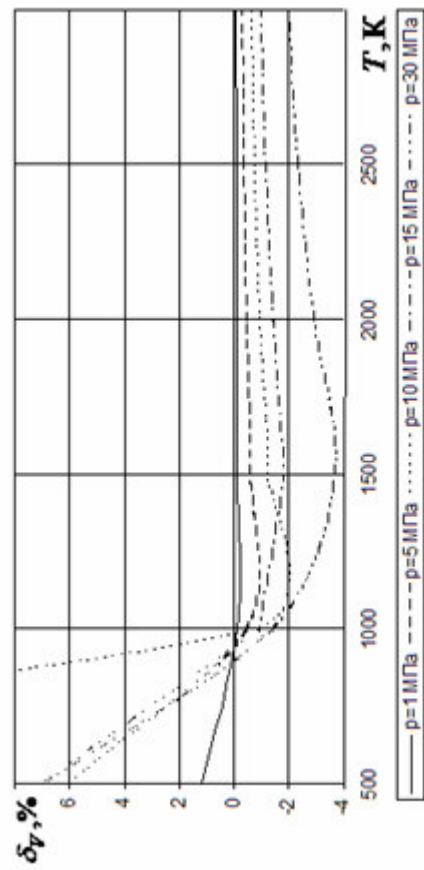


Рисунок 63 – Зависимость δV от T ;
топливо $O_2 + PG - 1$, $K_m = 0,3$

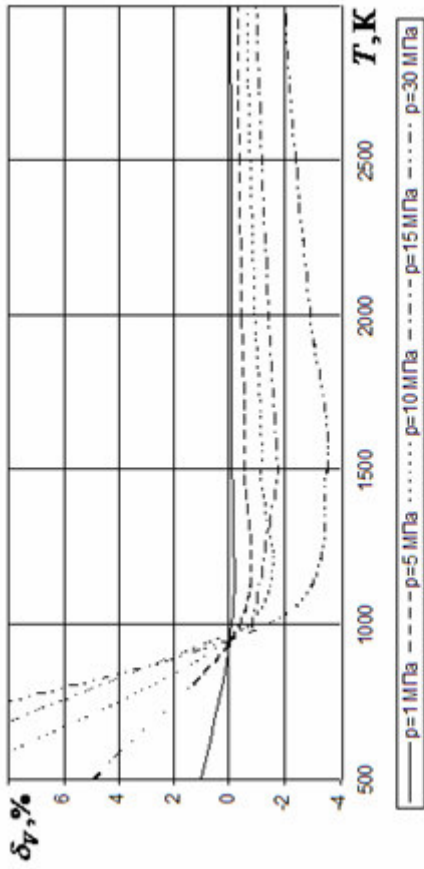


Рисунок 64 – Зависимость δV от T ;
топливо $O_2 + HDMG$, $K_m = 0,3$



Рисунок 65 – Зависимость h от T ;
топливо O2 + PG - 1, $K_m = 0,3$

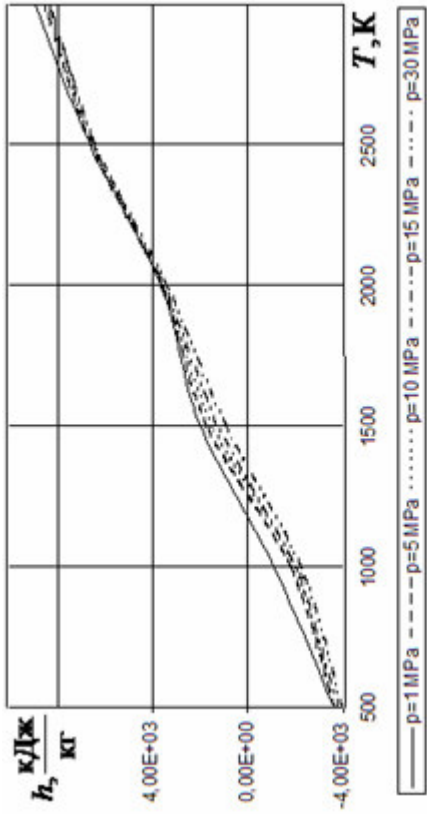


Рисунок 66 – Зависимость h от T ;
топливо AT + HDMG, $K_m = 0,3$

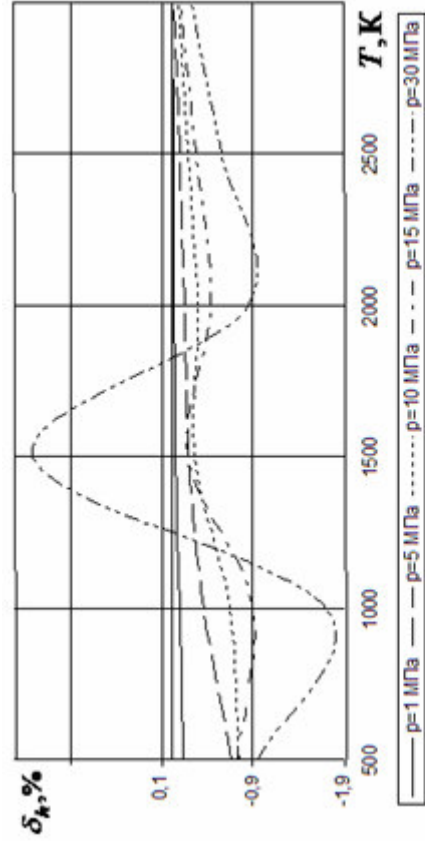


Рисунок 67 – Зависимость δ_h от T ;
топливо O2 + PG - 1, $K_m = 0,3$

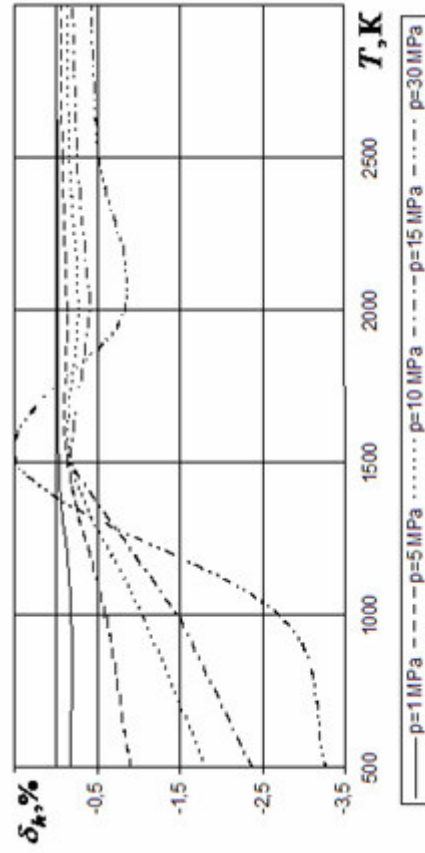


Рисунок 68 – Зависимость δ_h от T ;
топливо AT + HDMG, $K_m = 0,3$

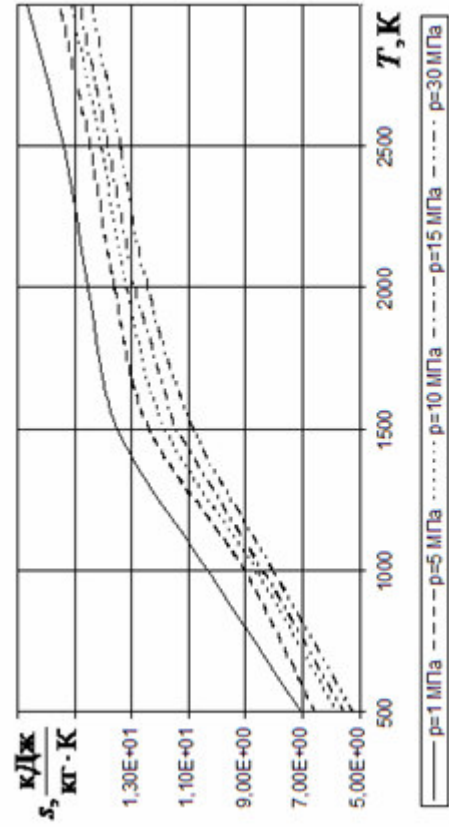


Рисунок 69 – Зависимость s от T ;
топливо O₂ + PG - 1, $K_m = 0,3$

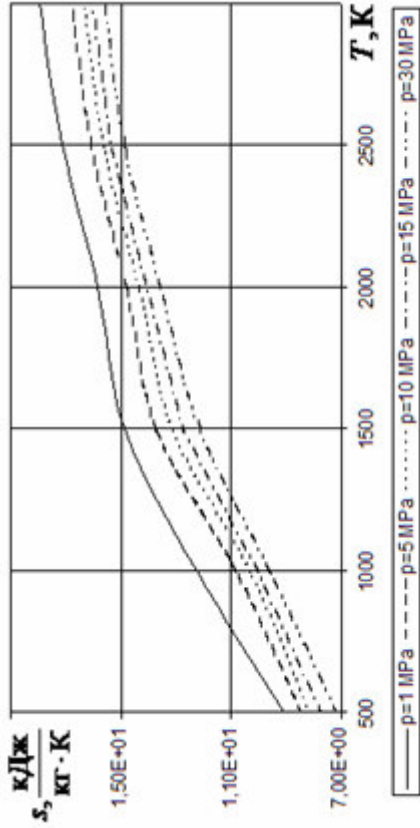


Рисунок 70 – Зависимость s от T ;
топливо O₂ + HDMG, $K_m = 0,3$

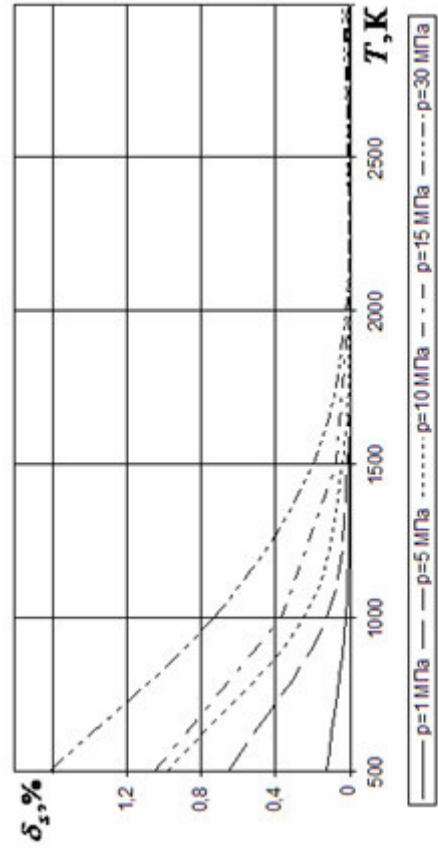


Рисунок 71 – Зависимость δ_s от T ;
топливо O₂ + PG - 1, $K_m = 0,3$

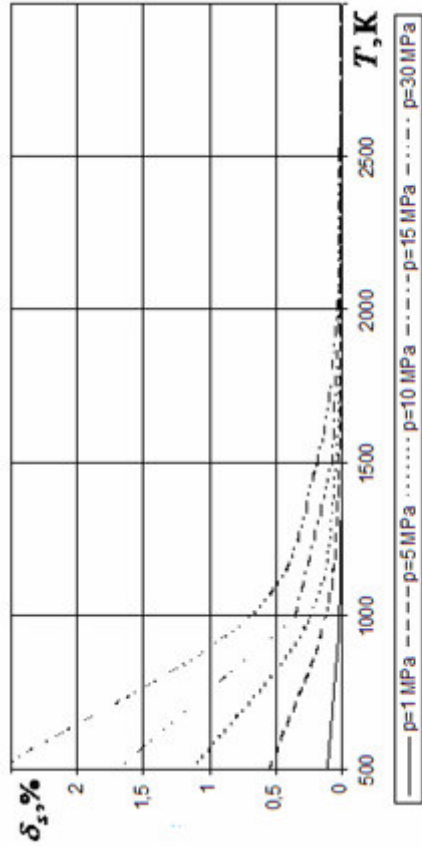


Рисунок 72 – Зависимость δ_s от T ;
топливо O₂ + HDMG, $K_m = 0,3$

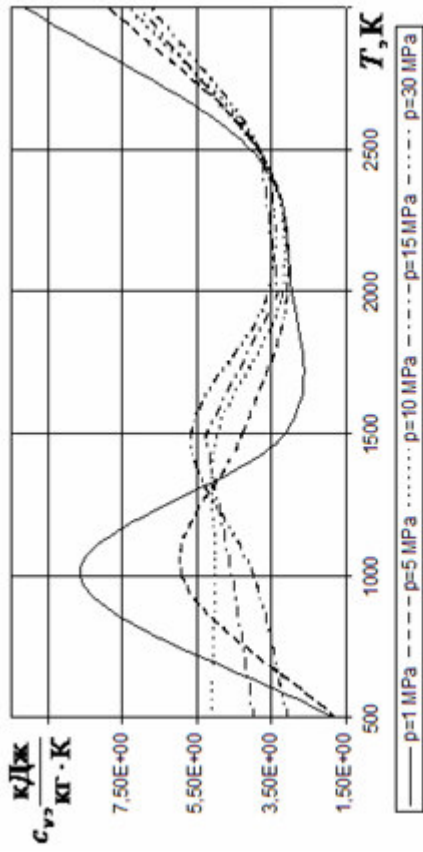


Рисунок 73 – Зависимость c_v от T ;
топливо O2 + PG - 1, $K_m = 0,3$

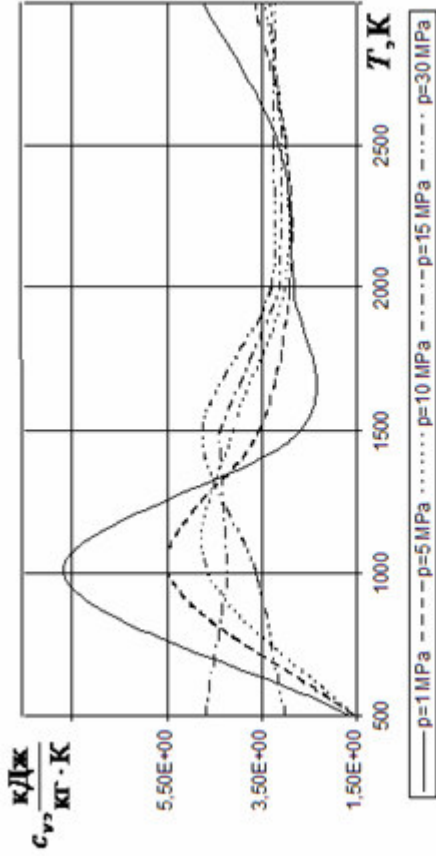


Рисунок 74 – Зависимость c_v от T ;
топливо AT + HDMG, $K_m = 0,3$

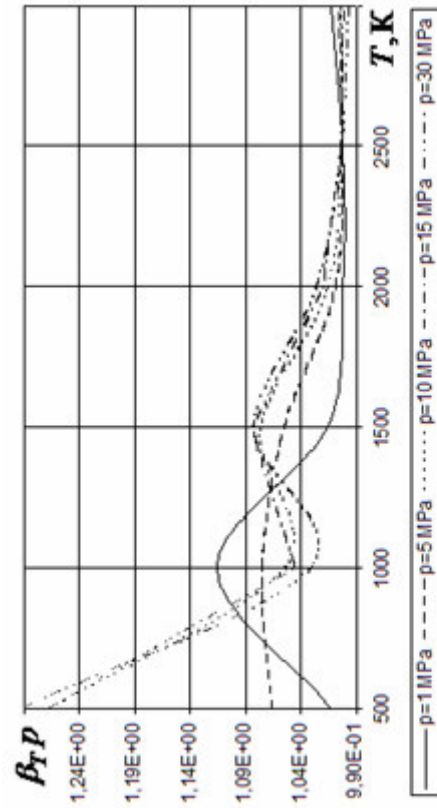


Рисунок 75 – Зависимость β_{Tp} от T ;
топливо O2 + PG - 1, $K_m = 0,3$

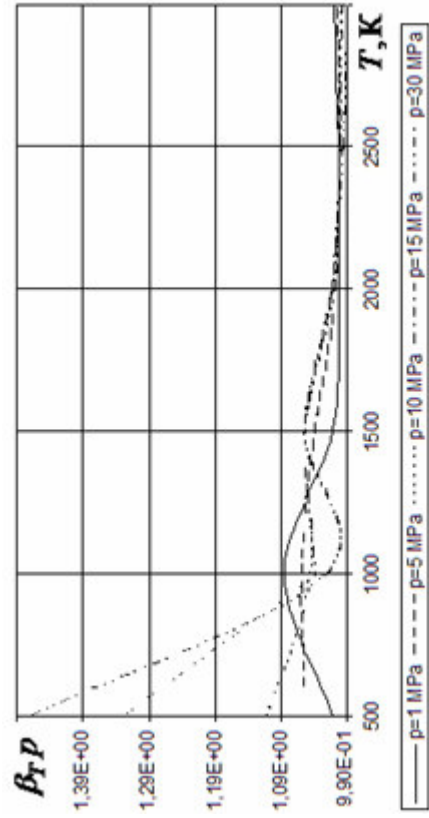


Рисунок 76 – Зависимость β_{Tp} от T ;
топливо AT + HDMG, $K_m = 0,3$

где $\bar{q}^{(*)} \in Q$ есть решение задачи

$$\min_{q \in Q} \bar{S}(p, T, \bar{q}) \quad (341)$$

при ограничениях, определяемых системой уравнений (104)-(105) и уравнением энергии

$$H(p, T, \bar{q}) = H_0. \quad (342)$$

Как показано ранее, для любого фиксированного T задача (341) относится ко множеству задач выпуклого программирования. Причем, если на интервале $[T, \bar{T}]$ существования термодинамической системы найдена, по крайней мере одна, температура, для которой выполнено (122) или (125), то задача (340) возможно имеет решение.

На рисунках 77–82 представлены результаты расчета экстремумов $H^{(\min)}(p, T)$, $H^{(\max)}(p, T)$ при $p = const$, а также график уравнения $H_0 = const$. Из анализа рисунков следует: для любого k_m экстремумы $H^{(\min)}(p, T)$, $H^{(\max)}(p, T)$ - монотонно-возрастающие функции по T , удовлетворяющие условиям $H^{(\max)}(p, T) \geq H^{(\min)}(p, T)$, $|H^{(\min)}(p, T) - H_0| < |H^{(\max)}(p, T) - H_0|$, где при малых k_m всегда существует интервал, для которого справедливо условие: энтальпия топлива H_0 не принадлежит интервалу $[H^{(\min)}(p, T), H^{(\max)}(p, T)]$. Это приводит к выводу - оценка справедливости неравенств (122) или (125) является необходимым шагом вычислений.

В таблице 15 отображены результаты вычисления температуры для состояния $p_0, H_0 = const$. Сопоставление температур таблицы 15 с температурами на графиках рисунков 77–82 приводит к выводу: $|H^{(\min)} - H_0|$ есть наиболее точная оценка возможной температуры для минимума приведенной энтропии.

Основу технологии решения задачи (340)-(342) составляет построение последовательности температур $\{T^{(ll)}\}_{ll=1,2,\dots}$ и интервалов температур

$\left\{ \left[\underline{T}^{(l)}, \bar{T}^{(l)} \right] \right\}_{l=1,2,\dots}$, где для любого l справедливы отношения

$T^{(l)} \in \left[\underline{T}^{(l)}, \bar{T}^{(l)} \right]$ и включение

$$\left[\underline{T}^{(l)}, \bar{T}^{(l)} \right] \subset \left[\underline{T}^{(l-1)}, \bar{T}^{(l-1)} \right], \quad (343)$$

а также неравенство

$$\left| H\left(p, T^{(l)}, \bar{q}^{(*)}\right) - H_0 \right| \leq \left| H\left(p, T^{(l-1)}, \bar{q}^{(*)}\right) - H_0 \right|. \quad (344)$$

Таблица 15 – Характеристики топливных композиций

Топливо	k_m	Параметры вычислений для состояния $p, H = const$	
		p	T
O2 + H2	0,8	1000,0	797,400
	5,0	30000	3379,784
O2 + PГ - 1	0,3	1000,0	1034,659
	5,0	30000	3694,030
АГ - НДМГ	0,3	1000,0	1187,771
	3,0	30000	3587,621

Из свойств энтальпии, а также из справедливости (343)-(344), выводится, что существует такое l , начиная с которого будет удовлетворена оценка

$$\Omega_\varepsilon(T^{(*)}) \supset \left[\underline{T}^{(l)}, \bar{T}^{(l)} \right], \quad (345)$$

где $T^{(*)}$ есть решение (340)-(342). Дискретность вычислительных ресурсов, а также погрешности исходных данных, методов и технологий вычислений приводят к ситуации: выполнение условия (345) еще не обуславливает непременность выполнения $\left| H\left(p, T^{(l)}, \bar{q}^{(*)}\right) - H_0 \right| \leq \varepsilon_H^{(7)}$, где $\varepsilon_H^{(n)}$ - погрешность по энтальпии, соответствующая точности в n знаков, то есть возможно досрочное завершение решения исходной задачи при фактически достигнутой точности.

Принимается, что технология решения задачи (340)-(342) (при фиксированном составе $B_{(c)}^{(*)}$) при условии ее разрешимости представляется

следующей последовательностью действий.

1. Определение $l=0$, $T^{(l)}$. Обычно в практике вычислений принимается, что наиболее рационально выбирать в качестве $T^{(0)}$ более высокие температуры, что

- с одной стороны, в соответствии с графиками рисунков 77–82 обеспечивает справедливость условия

$$\max_{\bar{q} \in Q^{(0)}} H(p, T^{(l)}, \bar{q}) \geq H_0. \quad (346)$$

- с другой стороны, определяет более высокую скорость сходимости в силу малости состава возможно конденсируемых веществ.

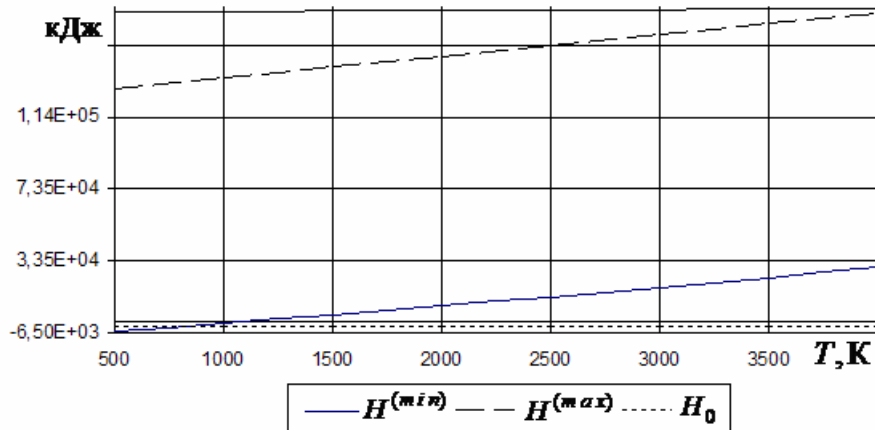


Рисунок 77 – Зависимость $H^{(min)}(p, T)$, $H^{(max)}(p, T)$,

$$p = 1000 \text{ кПа}; \text{ топливо } O_2 + H_2, K_m = 0,8$$

2. Формирование интервала $[T^{(l)}, \bar{T}^{(l)}]$ и проверка неравенства (346) на справедливость. Обычно принимается $\bar{T}^{(0)} = 6000 \text{ K}$. Выбор в качестве верхней границы температурного промежутка 6000 K определен практически известными фактами:

- для любого топлива (в том числе ближайшего будущего) температура на входе в сопло при исключении из учета

ионизированных систем не превышает температуры 6000 K ,

- для всех топливных композиций справедливо неравенство (346).

3. Поиск минимально возможного $T^{(II)}$, для которого справедливо (346) с помощью метода золотого сечения с фиксированным левым концом [20] при параллельном формировании промежутка температур $\left[\underline{T}^{(II)}, \bar{T}^{(II)}\right]$.

Наибольшее количество времени занимает, как известно, решение задачи поиска минимума приведенной энергии Гиббса (234), откуда следует, что чем точнее задана температура $T^{(II)}$, тем меньшее количество раз потребуется решать задачу (234).

Для каждой топливной композиции возможно существенное уменьшение $T^{(II)}$ на основе метода золотого сечения. В силу отсутствия, по крайней мере операций вычисления логарифма и экспоненты, подобный подход обеспечивает существенное увеличение скорости вычислений. То есть

- если для данной температуры $T^{(II)}$ система уравнений (104)-(105), (342) имеет решение, то принимается $T^{(II)} = T$,
- если для данной температуры $T^{(II)}$ система уравнений (104)-(105), (342) не имеет решения, то реализуется корректировка промежутка температур $\left[\underline{T}^{(II)}, \bar{T}^{(II)}\right]$ с учетом неравенства (346).

4. Решение экстремальной задачи (234) для предварительно определенного множества $B_{(c)}^{(*)}$. Как описано ранее, в процессе решения задачи (234) возможна смена множества $B_{(c)}^{(*)}$ на множество $B_{(c),1}^{(*)}$, что очевидно определяет переход на кривую $\bar{S}_{B_{(c),1}^{(*)}}$.

5. Оценка разности $\delta_H^{(II)} = H(p, T^{(II)}, \bar{q}^{(II)}) - H_0$:

- если $\left|\delta_H^{(II)}\right| < \varepsilon_H^{(6)}$, то принимается, что задача решена и температура есть $T^{(II)}$ есть результат решения,

- если $\delta_H^{(l)} < 0$, то определяется, что температурный интервал шага $l + 1$ совпадает с интервалом $[T^{(l)}, \bar{T}^{(l)}]$,
- если $\delta_H^{(l)} > 0$, то фиксируется, что температурный интервал шага $l + 1$ есть $[\underline{T}^{(l)}, T^{(l)}]$.

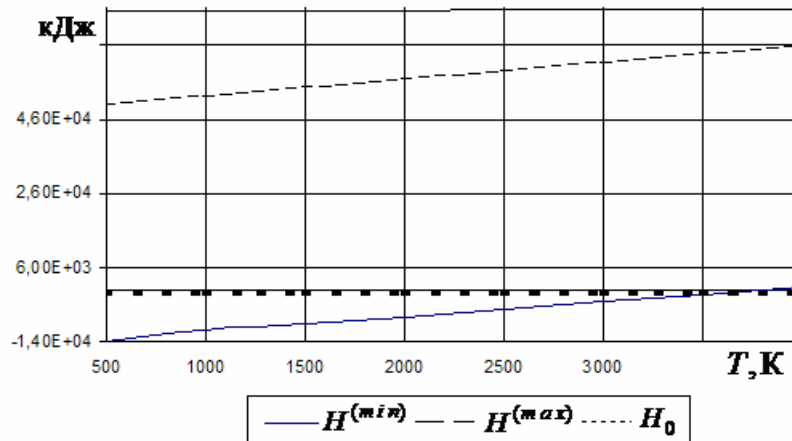


Рисунок 78 – Зависимость $H^{(\min)}(p, T)$, $H^{(\max)}(p, T)$,
 $p = 30$ МПа ; топливо $O_2 + H_2$, $K_m = 5$

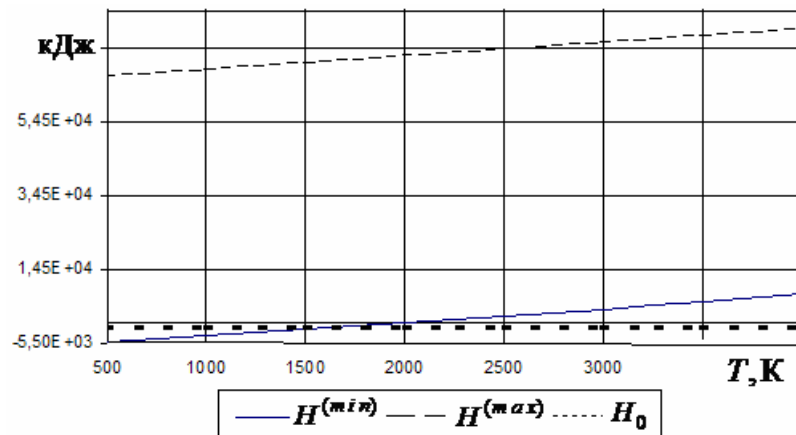


Рисунок 79 – Зависимость $H^{(\min)}(p, T)$, $H^{(\max)}(p, T)$,
 $p = 1$ МПа ; топливо $O_2 + PG - 1$, $K_m = 0,3$

6. Если задача еще не решена, то производится вычисление новой температуры $T^{(l+1)}$

- либо с помощью метода половинного деления, где

$$T^{(l+1)} = \frac{T^{(l+1)} + \bar{T}^{(l+1)}}{2},$$

- либо с помощью метода Ньютона в виде $T^{(l+1)} = T^{(l)} + \Delta^{(l)}$, где

$$\Delta^{(l)} = \frac{h_0 - h(p, T^{(l)})}{c_p(p, T^{(l)})}$$

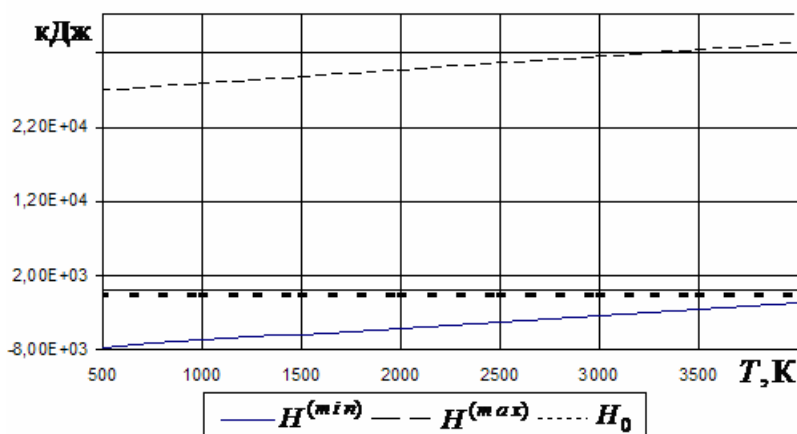


Рисунок 80 – Зависимость $H^{(min)}(p, T)$, $H^{(max)}(p, T)$,

$$p = 30 \text{ МПа}; \text{ топливо } O_2 + \text{РГ} - 1, K_m = 5$$

и переход на решение задачи (234).

Таким образом, представленная технология решения задачи (340)-(342) с фиксированием состава множества $B_{(c)}^{(*)}$ обеспечивает адекватность результатов вычислений исходной математической модели, а также надежность, точность и скорость вычислений.

Пусть получено решение задачи (340)-(342) для множества $B_{(c)}^{(*)}$, то есть найдено минимальное значение $\bar{S}_{B_{(c)}^{(*)}}^{(min)}$ приведенной энтропии, соответствующие температура $T^{(*)}$ и состав $q^{(*)}$. Следующий шаг (если критерии окончания не удовлетворены) - это возврат к задаче вариационного исчисления на предмет вычисления точки минимума другой кривой $\bar{S}_{B_{(c),1}^{(*)}}^{(*)}$, где $B_{(c),1}^{(*)} \neq B_{(c)}^{(*)}$ и где

$\bar{S}_{B_{(c)}^{(*)}}^{(\min)} > \bar{S}_{B_{(c),1}^{(*)}}^{(\min)}$, при условии, что множество $B_{(c),1}^{(*)}$ существует.

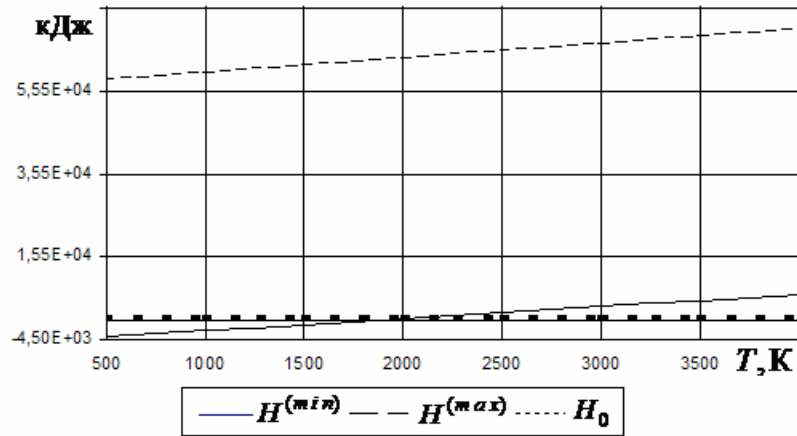


Рисунок 81 – Зависимость $H^{(\min)}(p, T)$, $H^{(\max)}(p, T)$,

$p = 30$ МПа; топливо АТ + НДМГ, $K_m = 0,3$

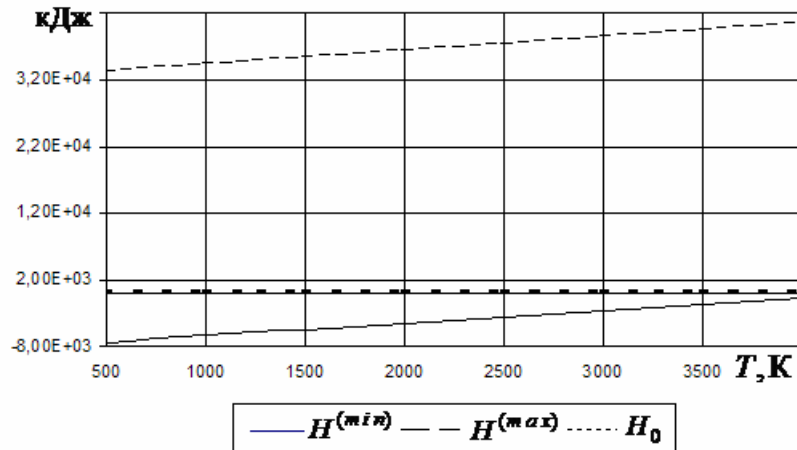


Рисунок 82 – Зависимость $H^{(\min)}(p, T)$, $H^{(\max)}(p, T)$,

$p = 30$ МПа; топливо АТ + НДМГ, $K_m = 3$

Из представленных во введении рисунков 5-8 и сформулированных там же выводов из рисунков следует: начало вычислений рационально сопроводить выбором $B_{(c)}^{(*)} = \emptyset$, то есть определением гомогенного типа смеси.

Пусть существуют множества $B_{(c),1}^{(*)} \subset B_{(c)}$, для которых справедливо (303), где $T = T^{(*)}$. Формирование нового множества $B_{(c),1}^{(*)}$ осуществляется с помощью

поиска линии $\bar{S}_{B_{(c),1}^{(*)}}$ во множестве кривых $\bar{S}_{B_{(c),(k)}^{(*)}}$, которая для данного $T^{(*)}$ содержит наименьшее значение. Данный поиск производится с помощью технологии:

- построения прямой $L_{T^{(*)}}$, определяемой уравнением $T = T^{(*)}$, то есть параллельной оси OS ,
- вычисления точки пересечения прямой $L_{T^{(*)}}$ с кривой, которая наиболее близка к оси OT .

Технология реализуется решением задачи (340)-(342) при введении ограничения $T = T^{(*)}$. В качестве результата решения задачи (234) выступает точка $\bar{q}^{(*)}$, выделяющая во множестве кривых $\bar{S}_{B_{(c),(k)}^{(*)}}$ линию, соответствующую множеству $B_{(c),1}^{(*)}$, для которой выполнено неравенство $\bar{S}_{B_{(c)}^{(*)}}^{(\min)} \geq \bar{S}_{B_{(c),1}^{(*)}}^{(\min)}$. Известные координаты точки $\bar{q}^{(*)}$, а также состав множества $B_{(c),1}^{(*)}$ обеспечивают переход на решение задачи (340)-(342) в классической постановке, что определяет новый шаг в итерационном процессе поиска минимума приведенной энтропии в терминологии вариационного исчисления.

Пусть рассматривается топливо $O_2 + PГ - 1$ при $K_m = 0,8$, соответствующая термодинамическая система для которого описывается термодинамическим состоянием $p_0, H_0 = const$, где $p_0 = 30000 \text{ кПа}$ и $h_0 = -1264,855 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$. В качестве температурного промежутка поиска температуры достижения минимума определяется интервал $[100\text{K}, 6000\text{K}]$, вычисления с использованием симплекс-метода для которого приводят к следующим данным:

$$\min_{\bar{q} \in Q^{(0)}} h(p, 100\text{K}, \bar{q}) = -8749,151 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}, \quad \max_{\bar{q} \in Q^{(0)}} h(p, 6000\text{K}, \bar{q}) = 69859,89 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}.$$

Таким образом, условия (125) и (346) выполнены, и решение задачи может быть продолжено.

Оптимизация начальной температуры на основе использования метода золотого сечения с фиксированным левым концом приводит к последовательности интервалов $[100\text{K}, 6000\text{K}] \supset [100\text{K}, 3746\text{K}]$, где для начальной температуры справедливо определение $T^{(0)} = 2353,599 \text{ K}$, то есть количество решений задачи (234) поиска минимума приведенной энергии Гиббса уменьшено на два шага. Решение задачи (234) применительно к рассматриваемому топливу для полученной температуры приводит к результату: $h(p, T^{(0)}) = 1867,951 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$, $c_p(p, T^{(0)}) = 3,254177 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{K}}$. Дальнейшая оценка разности $\delta_H^{(0)}$ приводит к неравенству $\delta_H^{(0)} > 0$, откуда следует, что новый интервал имеет вид $[100\text{K}, 2353,599\text{K}]$.

Поиск новой температуры $T^{(1)}$ с помощью метода Ньютона приводит к результату: $T^{(1)} = 1397,704 \text{ K}$ при $n_C^{(0)} = 10,38515$. Итак получено, что справедливо отношение $T^{(1)} \in [\underline{T}^{(1)}, \bar{T}^{(1)}]$ и что методом условного градиента и методом Лагранжа-Ньютона для $T^{(0)}$ выделена выпуклая кривая, соответствующая множеству $B_{(c)}^{(*)} = \{C\}$.

В таблице 16 представлены характеристики вычислительного процесса реализации описанной технологии для кривой, соответствующей множеству $B_{(c)}^{(*)} = \{C\}$. При этом обнаружено, что иных кривых для рассматриваемого температурного интервала не существует и что достигнута приемлемая (не менее пяти цифр) точность по энтальпии.

Оценка достигнутой точности по приведенной энергии Гиббса для полученной температуры приводит к следующим данным

$$\bar{G}(p, T, \bar{q}^{(*)}) = -1416,812, \quad \min_{q \in Q(p, T)} \left\langle \bar{G}(p, T, \bar{q}^{(*)}), \bar{q} - \bar{q}^{(*)} \right\rangle = 5,456 \times 10^{-11}.$$

Таким образом, задача (340)-(342) решена с точностью по энтальпии не менее 5 цифр и по приведенной энергии Гиббса не менее семи верных цифр.

В таблице 17 представлены результаты вычисления температуры для различных топлив, где $h_{p_{Г-1}} = -1948,9$, при давлении 15 МПа по представляемой технологии и работе [7]. Как следует из таблицы, относительная погрешность по температуре, представляющей решение, не превышает 0,5 %, что приводит к выводу о приемлемой точности вычислений на основе применения новой технологии.

Таблица 16 – Итерационные значения температуры

Шаг, l	Температура, $T^{(l)}, K$	Энтальпия, $h\left(p, T^{(l)}, q\right), \frac{кДж}{кг}$	Оценка
2	1546,121	-1389,491	$ \delta_h^{(l)} > \varepsilon_h^{(6)}$
3	1564,378	-1267,255	$ \delta_h^{(l)} > \varepsilon_h^{(6)}$
4	1564,744	-1264,856	$ \delta_h^{(l)} < \varepsilon_h^{(6)}$

На рисунках 83–90 представлены графики изменения параметров $\Phi \in \{T, z_C, \chi, a, c_v, \beta_T p\}$ для различных топлив. Как видно из графиков, каждая из функций непрерывна, дифференцируема, по меньшей мере один раз и имеет положительное значение. Следовательно, из графиков параметров $c_v, \beta_T p$ выводится: наиболее вероятно, что для термодинамической системы характерны механическая и термическая устойчивость.

Пусть определено, что термодинамическая система, соответствующая некоторому исследуемому топливу, является замороженной. Тогда математическая модель описания равновесного состояния системы представляется экстремальной задачей вида

$$\max_{n_1, n_2} (S_1(T)n_1 + S_2(T)n_2), \quad (347)$$

при ограничениях

$$n_1 + n_2 = \sigma_j, \quad (348)$$

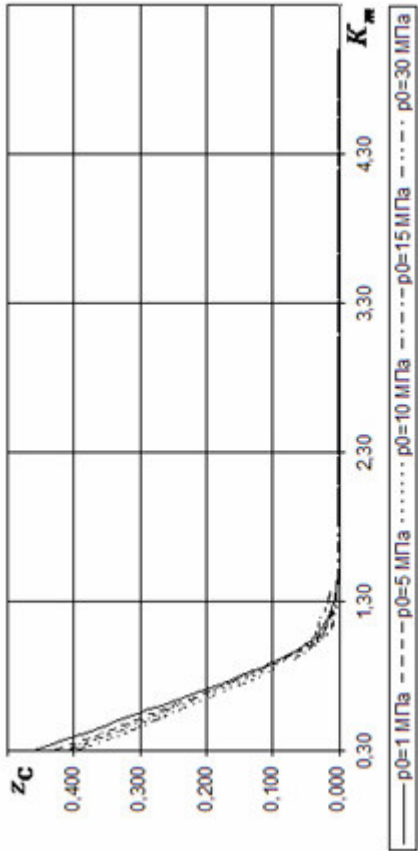


Рисунок 83 – Зависимость z_C от K_m ;
ТОПЛИВО O2 + PG - 1

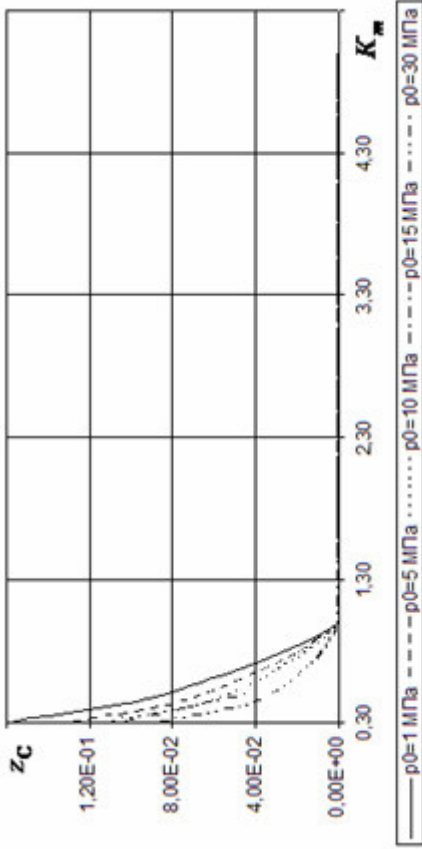


Рисунок 84 – Зависимость z_C от K_m ;
ТОПЛИВО AT + HDMG

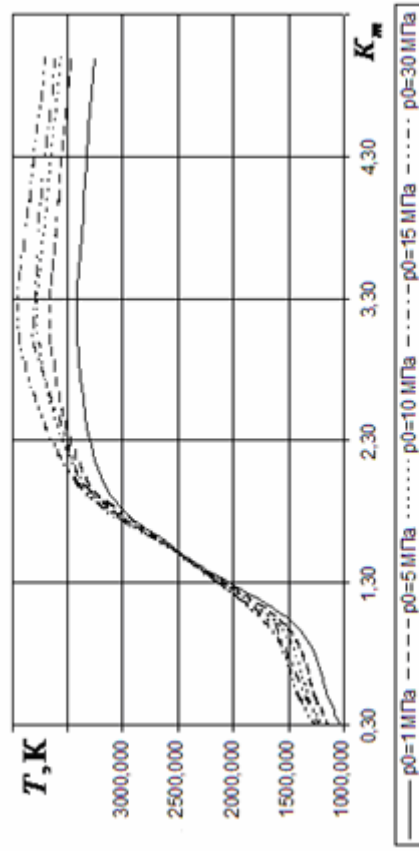


Рисунок 85 – Зависимость T от K_m ;
ТОПЛИВО O2 + PG - 1

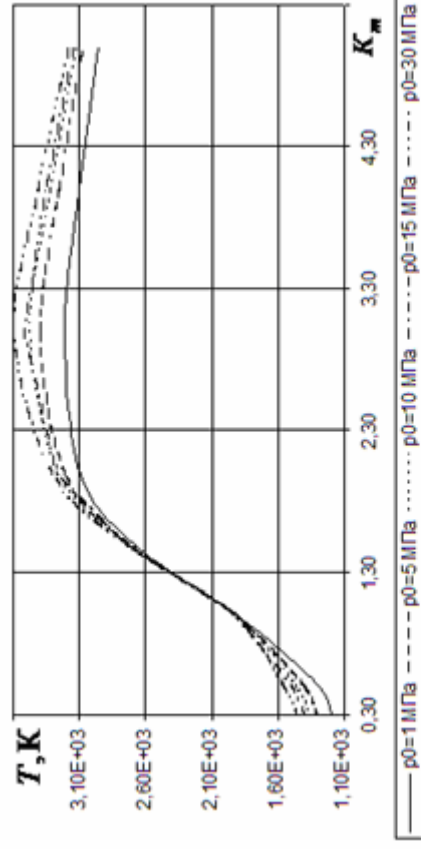


Рисунок 86 – Зависимость T от K_m ;
ТОПЛИВО AT + HDMG

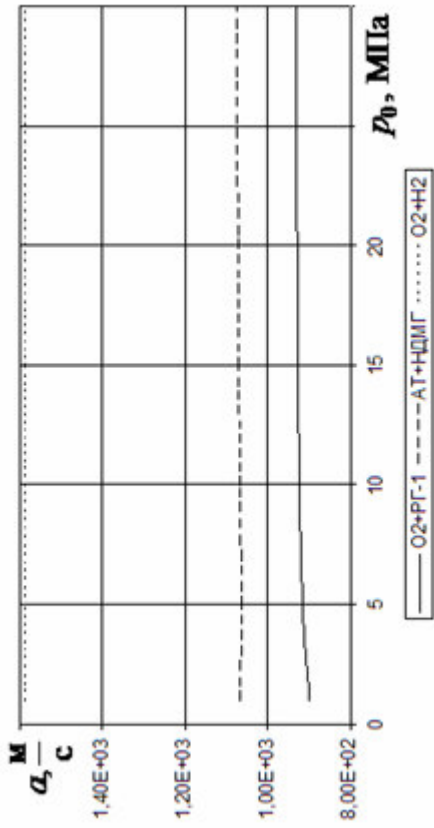


Рисунок 87 – Зависимость α_m от p_0 ; $K_m = 0,8$

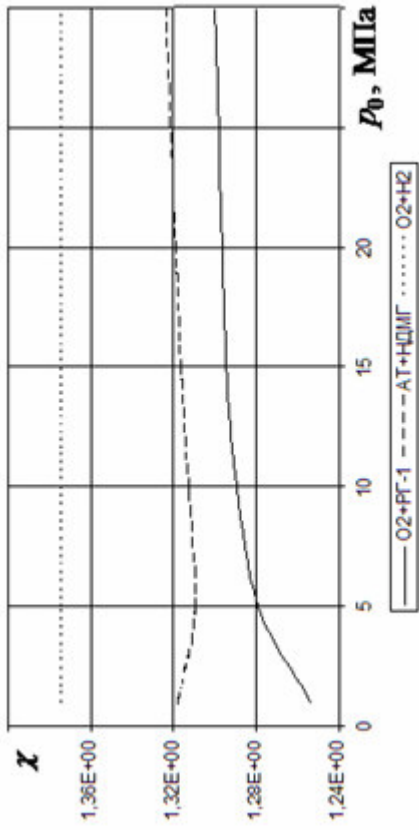


Рисунок 88 – Зависимость χ от p_0 ; $K_m = 0,8$

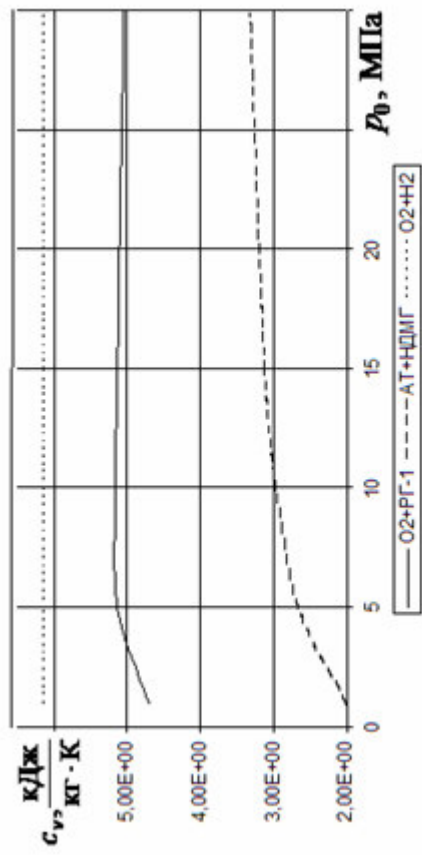


Рисунок 89 – Зависимость c_v от p_0 ; $K_m = 0,8$

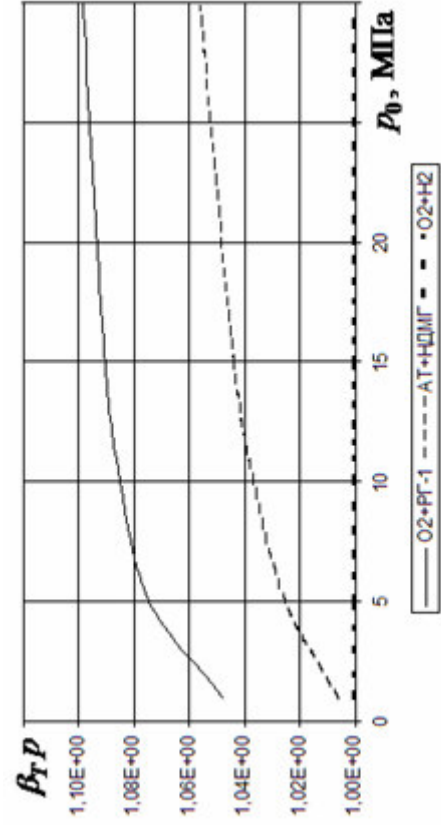


Рисунок 90 – Зависимость $\beta_T p$ от p_0 ; $K_m = 0,8$

$$H_1(T)n_1 + H_2(T)n_2 = H_0 - H^{(1)}(p, T, \bar{n}), \quad (349)$$

где $\bar{n} \in \mathfrak{K}$, σ_j - число молей, нижние индексы параметров n_1, n_2 определяют вещества Γ_j и $H^{(1)}(p, T, \bar{n}) = H(p, T, \bar{n}) - n_k^{(0)} H_k^{(0)}(T)$ при $k \in \Gamma_j$ и $j \in B_{(g)}^{(\Gamma)}$. Из уравнения (348) выводится

Таблица 17 – Сравнение температур

Топливо	$\alpha_{ок}$	Температура, К		$ \delta_T , \%$
		[7]	Технология	
Воздух + РГ - 1	0,6	1841	1842,4	0,07605
	0,7	2024	2024,9	0,04447
	0,8	2173	2173,0	0,00000
	0,9	2295	2294,8	0,00872
	1,0	2361	2361,2	0,00847
	1,1	2237	2237,7	0,03129
Воздух + Этиловый спирт	0,7	1898	1906,5	0,44783
	0,8	2040	2049,1	0,44608
	0,9	2161	2169,3	0,38408
	1,0	2241	2249,0	0,35698
	1,1	2128	2135,8	0,36654
	1,2	2019	2026,5	0,37147

$$n_2 = \sigma_j - n_1 \quad (350)$$

и из (349) получается $H_1(T)n_1 + H_2(T)(\sigma_j^{(0)} - n_1) = H_0 - H^{(1)}(p, T, \bar{n})$, то есть

$$n_1 = \frac{H_0 - H^{(1)}(p, T, \bar{n}) - H_2(T)\sigma_j}{H_1(T) - H_2(T)}. \quad (351)$$

Формальные выражения (350)-(351) позволяют не только вычислить числа молей отдельных конденсированных веществ, но и идентифицировать возможную разрешимость исходной задачи. Анализ системы уравнений (348)-(349) приводит

к утверждениям:

- если $H_1(T) - H_2(T) = 0$, то система уравнений либо не имеет решения вообще, либо имеет бесконечное множество решений,
- если разность $|H_1(T) - H_2(T)| < \varepsilon_H^{(6)}$, то уравнение (351) возможно приведет к n_1 , существенно превосходящему $\sigma_j^{(0)}$

Таким образом, в качестве фазового перехода с математической точки зрения рассматриваются только такие температуры T_f , для которых справедлива оценка $|H_1(T) - H_2(T)| > \varepsilon_H^{(6)}$.

Решение задачи (347)-(349) представляется актуальной при расчете параметров термодинамических систем в точке фазового или полиморфного переходов. Пусть производится анализ параметров некоторой гетерогенной системы в достаточно малой окрестности $\Omega_\varepsilon(T_f)$, где T_f есть температура фазового или полиморфного перехода.

В силу определенной ранее непрерывности термодинамических свойств индивидуальных веществ в любой точке окрестности $\Omega_\varepsilon(T_f)$ свойства индивидуальных веществ сохраняют постоянные значения с достаточно высокой точностью помимо отдельных конденсированных веществ, имеющих температуру T_f в качестве граничной температуры существования веществ. Отсюда выводится, что вычисление чисел молей отдельных конденсированных веществ в точке фазового перехода может быть реализовано на основе решения экстремальной задачи (347)-(349).

Пусть для термодинамической системы, описываемой равновесным состоянием $p_0, H_0 = const$, определена справедливость уравнения состояния реального газа. Тогда математическая модель описания равновесного состояния, как это описано ранее, фундаментально представляется экстремальной задачей

$$\min_{T \in [\underline{T}, \bar{T}], \bar{q} \in Q^{(0)}} \bar{S}^{(r)}(p, T, \bar{q}), \quad (352)$$

при ограничении

$$H^{(r)}(p, T, \bar{q}) = H_0, \quad \bar{q} \in Q^{(0)}, \quad (353)$$

эквивалентной задаче (154)-(155), где для любого $\bar{q} \in Q^{(0)}$ справедливы определения (184)-(188), (202)-(204), то есть $\bar{S}^{(r)}(p, T, \bar{q}) = \bar{S}(p, T, \bar{q}) - \frac{A_S}{R_0}$,

$H^{(r)}(p, T, \bar{q}) = H(p, T, \bar{q}) + A_H$. В процессе исследования свойств экстремальной задачи (154)-(155) была обоснована эффективность введения структуризации (154)-(156), определяющей переход к задаче

$$\min_{\{B, B_j \mid j \in B_{(g)}\}} \bar{S}^{(r)}(p, T, \bar{q}^{(*)}). \quad (354)$$

Задача (354) эквивалентна задаче (352), причем, $\bar{q}^{(*)}$ есть решение задачи

$$\min_{T \in [\underline{T}, \bar{T}], \bar{q} \in Q^{(0)}} \bar{S}^{(r)}(p, T, \bar{q}, \{B, B_j \mid j \in B_{(g)}\}) \quad (355)$$

при описанном ранее ограничении (163) на энергию. Задача (355), как показано ранее,

- при фиксированной температуре относится ко множеству задач выпуклого программирования,
- в достаточно малой окрестности решения эквивалентна задаче решения уравнения (161) на множестве решений задачи поиска минимума приведенной энергии Гиббса (306).

Таким образом, для любого множества $\{B, B_j \mid j \in B_{(g)}\}$ решение $\bar{q}^{(*)}$ задачи (355) должно удовлетворять оценке

$$\min_{\bar{q} \in Q(p, T)} \left\langle \text{grad} \bar{S}^{(r)}(p, T, \bar{q}^{(*)}, \{B, B_j \mid j \in B_{(g)}\}), \bar{q} - \bar{q}^{(*)} \right\rangle \geq \varepsilon_S,$$

что следует из представленной ранее технологии осуществления метода условного градиента.

Ранее при описании решения задачи (306) поиска минимума приведенной энергии Гиббса $\bar{G}^{(r)}(p, T, \bar{q})$ на множестве $Q^{(0)}$ было показано, что задача (338) поиска минимума $\bar{G}^{(r)}(p, T, \bar{q}^{(*)}, \{B, B_j \mid j \in B_{(g)}\})$ встраивается в общую

технологии решения (306) как частный случай. Следовательно, в соответствии с полученными и представленными ранее результатами, а также в соответствии с данными работы [5], рационально осуществить переход в достаточно малой окрестности точки минимума от решения задачи (354)-(355), (161) к решению уравнения (353).

Пусть производится расчет параметров топлива АТ + РГ -1 для $K_m = 5$ и $h_0 = -4093,105 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$, $p_0 = 30 \text{ МПа}$. Вычисление параметров равновесного состояния $p_0, H_0 = \text{const}$ при учете уравнения состояния идеального газа приводит к результату: $T = 2500 \text{ К}$, $N = 33,15700$. Переход на решение уравнения (353) обеспечивает значениями $T = 2499,770 \text{ К}$, $N = 33,15635$. При этом погрешность по приведенной энергии Гиббса, существенно превышая погрешность при учете уравнения состояния идеального газа, не превышает 0,2%, то есть удовлетворяет с приемлемой точностью описанным ранее критериям адекватности результатов вычислений поставленной задаче.

На рисунках 91–102 представлены графики параметров $\Phi \in \{T, \chi, a, c_v, \beta_T p\}$, а также отклонения δ_Φ . Как видно из графиков, при малых K_m : $|\delta_T| \leq 0,1\%$, а при больших K_m : $|\delta_\chi| \leq 1\%$ и $|\delta_{c_v}| \leq 1\%$ и $|\delta_a| \leq 3\%$ и $|\delta_{\beta_T p}| \leq 3\%$. Более того, отсюда также выводится: наиболее вероятно, что механическая и термическая устойчивость есть неприемлемое свойство равновесного состояния термодинамических систем.

2.4. Процесс течения до заданного p_a при $S_0 = \text{const}$

Как описано ранее, математическая модель состояния смеси веществ в

точке завершения процесса течения до заданного p_a при $S_0 = const$ (или равновесного состояния $p_0, S_0 = const$, где $p_0 = p_a$) представляется задачей

вариационного исчисления вида
$$\min_{H \in \left\{ H_{B(C)^{(*)}} \right\}} \int_{T_{\min}}^{T_{\max}} H(p_0, T, \bar{q}) dT$$
, где точки каждой

кривой $H_{B(C)^{(*)}}$, соответствующей некоторому фиксированному составу множества конденсированных веществ $B_{(c)}^{(*)}$, представляются решением экстремальной задачи (117) для множества значений $T \in [T_{\min}, T_{\max}]$. В то же время решение задачи (117) классической математической модели для фиксированного множества $B_{(c)}^{(*)}$ при условии вариативности T позволяет получить точку минимума непосредственно на самой кривой $H_{B(C)^{(*)}}$.

Итак, классическая математическая модель равновесного состояния $p_0, S_0 = const$ (или $p, S = const$) фундаментально представляется экстремальной задачей

$$\min_{T \in [\underline{T}, \bar{T}]} H(p, T, \bar{q}^{(*)}), \quad (356)$$

где $\bar{q}^{(*)} \in Q$ есть решение задачи

$$\min_{\bar{q} \in Q^{(0)}} H(p, T, \bar{q}) \quad (357)$$

при ограничениях (104)-(105) и ограничением

$$S(p, T, \bar{q}) = S_0. \quad (358)$$

Как показано при анализе свойств множеств, функций и задач, с одной стороны, задача (357) не относится ко множеству задач выпуклого программирования, а, с другой стороны, в силу присутствия свойства непрерывности функций и компактности множеств определения функций задача (357) обеспечена возможностью анализа разрешимости, что обуславливает присутствие возможности анализа разрешимости задачи (356)-(358) в целом.

В частности если на интервале $[\underline{T}, \bar{T}]$ существования термодинамической

системы найдено, по крайней мере одно, T , для которого выполнено двойное неравенство (134) или (135), то задача (356) возможно имеет решение. Проверка справедливости неравенств (134), (135) основывается на расчете параметров

$$\gamma_S = R_0 \frac{|B_{(g)}| \sum_{i \in X} b_i}{e}, \quad \underline{\gamma}_S(p, T) = \min_{q \in Q^{(0)}} S_{(L)}(p, T, \bar{q}), \quad \bar{\gamma}_S(p, T) = \max_{q \in Q^{(0)}} S_{(L)}(p, T, \bar{q}).$$

Как видно из определений, для любого фиксированного T задачи вычисления $\underline{\gamma}_S(p, T)$ и $\bar{\gamma}_S(p, T)$ относятся ко множеству задач линейного программирования. Итак, если для данного T параметры $\underline{\gamma}_S(p, T)$ и $\bar{\gamma}_S(p, T)$ вычислены, то множество $Q^{(0)}$ не пусто и, как следствие, математическая задача поиска минимума приведенной энергии Гиббса для заданных давления и температуры является разрешимой.

В таблице 18 отображены результаты расчета температуры для состояния $p_0, S_0 = const$, а на рисунках 103–114 представлены исходная энтропия s_0 , температура $T^{(*)}$ - решение исходной задачи, результаты расчета экстремумов

$$\underline{\gamma}_S^{(-0)} = \frac{\underline{\gamma}_S(p, T) \times 10^{-3}}{m_T}, \quad \underline{\gamma}_S^{(0)} = \frac{[\underline{\gamma}_S(p, T) + \gamma_S] \times 10^{-3}}{m_T},$$

$$\bar{\gamma}_S^{(-0)} = \frac{\bar{\gamma}_S(p, T) \times 10^{-3}}{m_T}, \quad \bar{\gamma}_S^{(0)} = \frac{[\bar{\gamma}_S(p, T) + \gamma_S] \times 10^{-3}}{m_T}.$$

Из сравнения данных рисунков 103–114 и таблицы 18, следует, что для любой топливной композиции и для любого T экстремумы $\underline{\gamma}_S(p, T)$, $\bar{\gamma}_S(p, T)$ есть монотонно-возрастающие функции, удовлетворяющие условию $\bar{\gamma}_S(p, T) \geq \underline{\gamma}_S(p, T)$. Следовательно, задача (357) является разрешимой, если справедливо неравенство

$$\underline{\gamma}_S(p, T) \leq S_0 \quad (359)$$

Из анализа представленных данных также следуют выводы

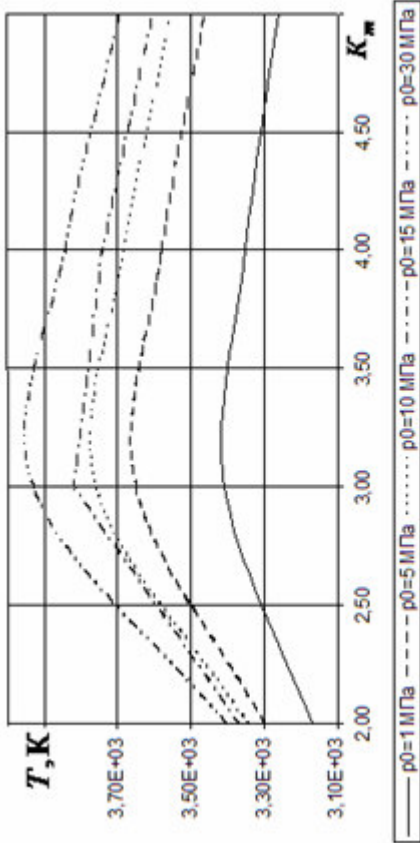


Рисунок 91 – Зависимость T от K_m ;
ТОПЛИВО O2 + PG - 1

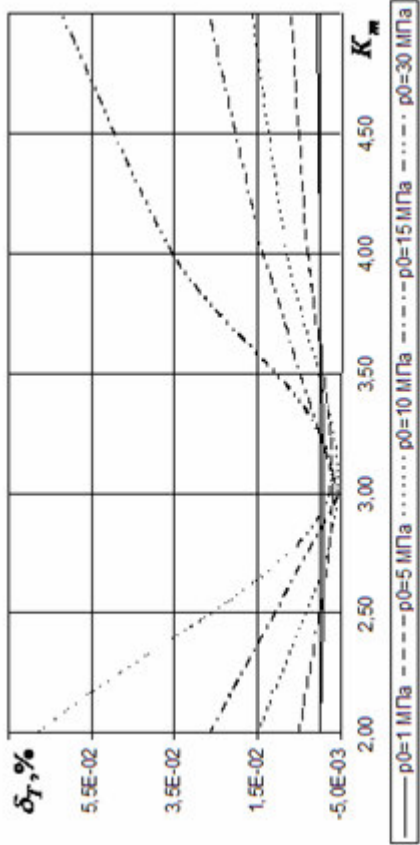


Рисунок 92 – Зависимость δ_T от K_m ;
ТОПЛИВО O2 + PG - 1

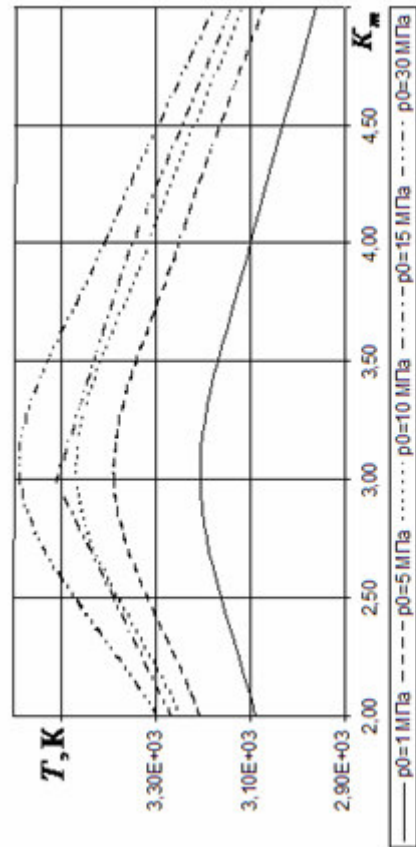


Рисунок 93 – Зависимость T от K_m ;
ТОПЛИВО AT + H2MG

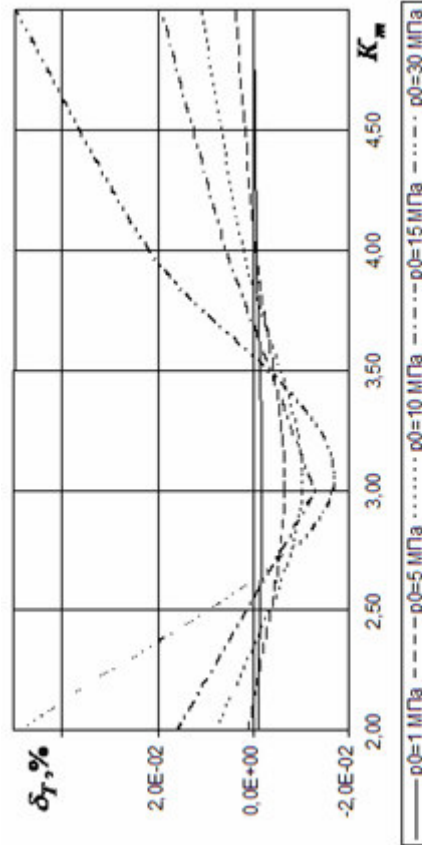


Рисунок 94 – Зависимость δ_T от K_m ;
ТОПЛИВО AT + H2MG

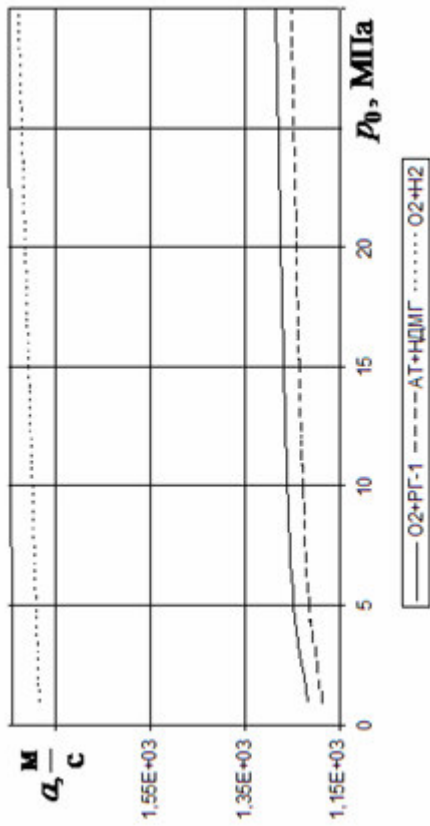


Рисунок 95 – Зависимость α_m от p_0 ; $K_m = 2$

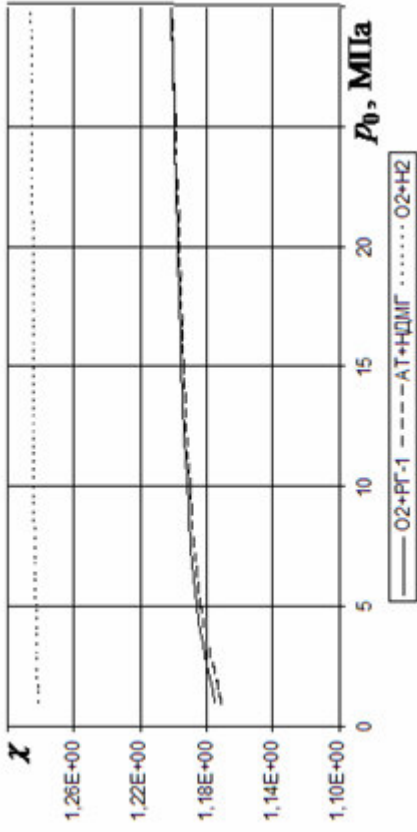


Рисунок 96 – Зависимость χ от p_0 ; $K_m = 2$

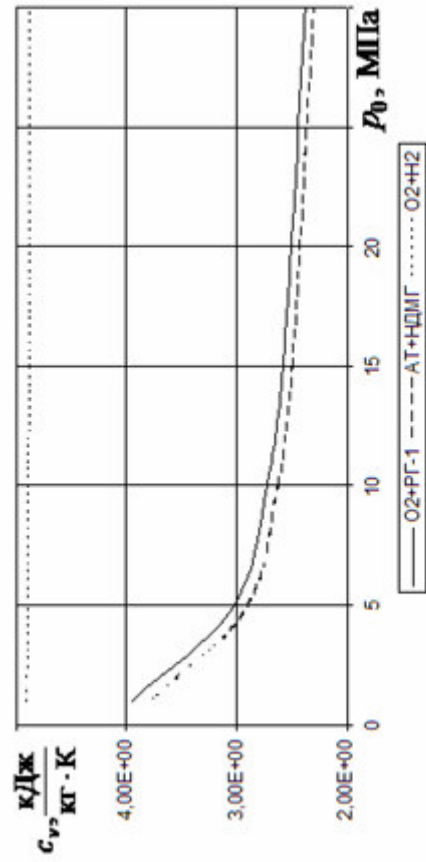


Рисунок 97 – Зависимость c_v от p_0 ; $K_m = 2$

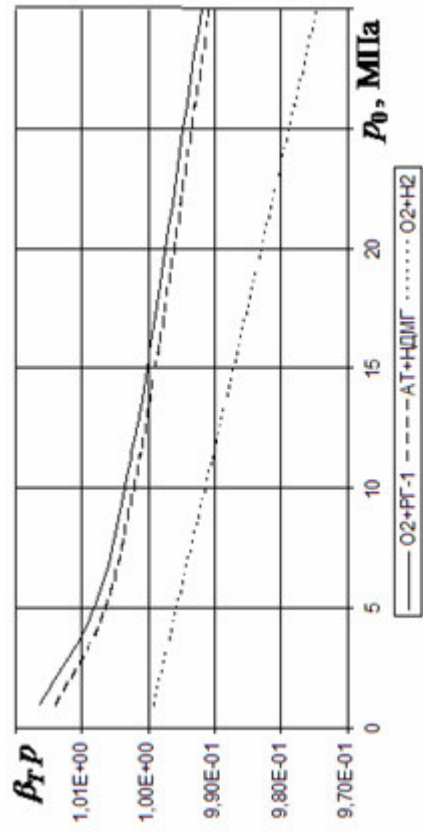


Рисунок 98 – Зависимость β_{TP} от p_0 ; $K_m = 2$



Рисунок 99 – Зависимость δ_{α} от p_0 ; $K_m = 2$

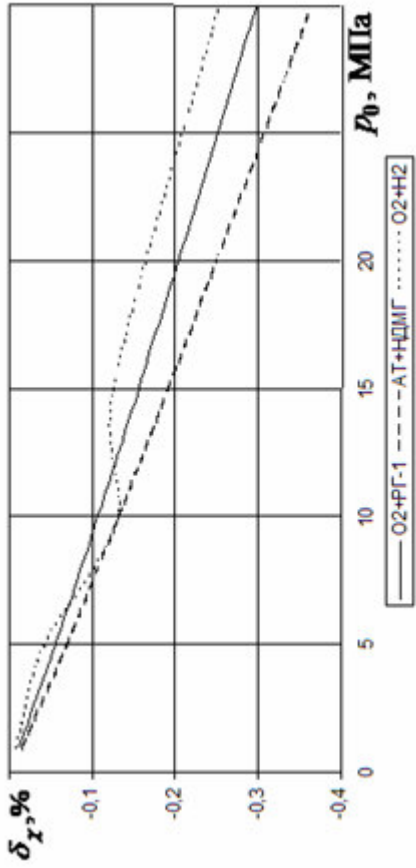


Рисунок 100 – Зависимость δ_{γ} от p_0 ; $K_m = 2$

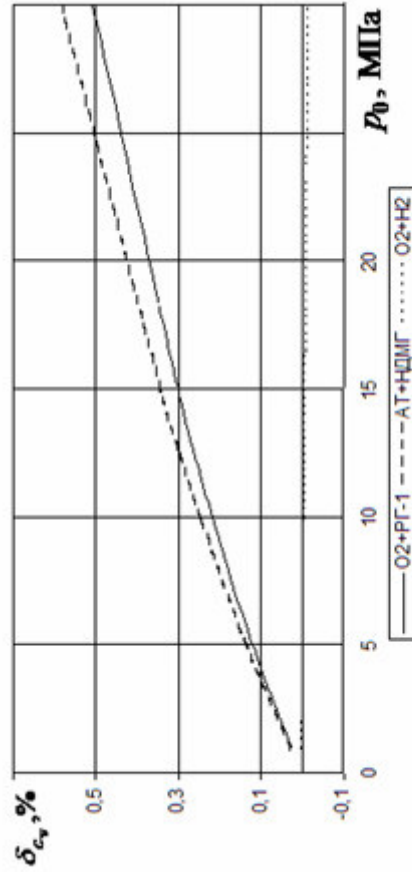


Рисунок 101 – Зависимость δ_{c_v} от p_0 ; $K_m = 2$

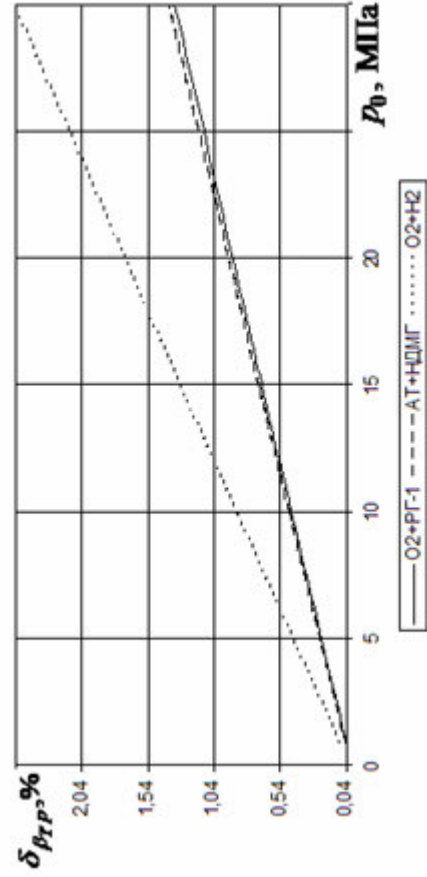


Рисунок 102 – Зависимость δ_{β_p} от p_0 ; $K_m = 2$

Таблица 18 – Параметры топливных композиций

Топливо	k_m	Параметры вычислений для состояния $p, S = const$		
		p , кПа	s , $\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	T , К
O ₂ + H ₂	0,8	1	41,20192	226,145
		30	33,40822	213,081
	5,0	1	20,77838	983,526
		30	18,38082	964,646
O ₂ + РГ - 1	0,3	1	10,80634	583,392
		30	9,46094	668,035
	5,0	1	10,28193	1717,727
		30	9,28555	1629,679
АТ - НДМГ	0,3	1	13,83248	592,517
		30	11,94010	671,851
	3,0	1	11,36389	1529,313
		30	10,21437	1446,164

- для топлив O₂ + РГ - 1, АТ - НДМГ - для любой точки окрестности решения $\Omega_\varepsilon(T^{(*)})$ справедливо неравенство

$$\underline{\gamma}_S(p, T) \leq S_0 \leq \bar{\gamma}_S(p, T), \quad (360)$$

- для топлива O₂ + H₂ - оценка (360) выполняется только при низких температурах.

Из рисунков 103–114 следует, что в окрестности $\Omega_\varepsilon(T^{(*)})$ выполняется неравенство $|\underline{\gamma}_S(p, T) - S_0| < |\bar{\gamma}_S(p, T) - S_0|$, следовательно, задача (357) разрешима, если справедливо неравенство

$$\underline{\gamma}_S(p, T) \leq S_0. \quad (361)$$

С одной стороны, неравенство (361) является более слабым, чем (359) и (360), но, с другой стороны, оно позволяет существенно уменьшить объем используемых ресурсов компьютера.

Технология решения задачи (356)-(358) для равновесного состояния $p_0, S_0 = const$ (при фиксированном составе $B_{(c)}^{(*)}$) при ее разрешимости

представляется той же последовательностью действий, что и технология решения задачи (340)-(342) для равновесного состояния $p_0, H_0 = const$. Основное отличие технологий описывается следующими пояснениями к технологии решения задачи (356)-(358).

1. Обычно в практике термодинамических расчетов параметров камеры ЖРД задача анализа параметров систем, находящихся в равновесном состоянии $p_0, S_0 = const$, характеризуется определенностью некоторой температуры $T^{(0)}$, для которой энтропия S_0 рассматриваемой системы при некотором давлении уже известна. Поэтому именно данная температура обычно и рассматривается как начальная температура последовательности температур $\{T^{(l)}\}_{l=1,2,\dots}$ и интервалов температур $\left\{ \left[\underline{T}^{(l)}, \bar{T}^{(l)} \right] \right\}_{l=1,2,\dots}$, где для любого l справедливы отношение принадлежности $T^{(l)} \in \left[\underline{T}^{(l)}, \bar{T}^{(l)} \right]$ и отношение включения (343), а также неравенство

$$\left| s(p, T^{(l)}, \bar{q}^{(*)}) - S_0 \right| \leq \left| s(p, T^{(l-1)}, \bar{q}^{(*)}) - S_0 \right|. \quad (362)$$

В большинстве случаев рассматриваемая температура $T^{(0)}$ является достаточно приближенной. Предлагается производить уточнение $T^{(0)}$ на основе решения задачи линейного программирования, что основывается на следующих результатах исследований.

Таблицы 19–21 включают параметры равновесных продуктов сгорания ряда топлив в выходном сечении сопла при давлении $p_a = 50$ кПа. Из анализа таблиц

выводится, что $\delta_{(L)}(p_a, T_a) = \frac{s_{(L)}(p_a, T_a)}{s(p_a, T_a)} \cdot 100, \%$, - доля линейной части энтропии

$s_{(L)}(p_a, T_a)$ в энтропии $s(p_a, T_a)$, превышает 94%. В таблицах 22–24 отображены параметры, для которых приняты обозначения

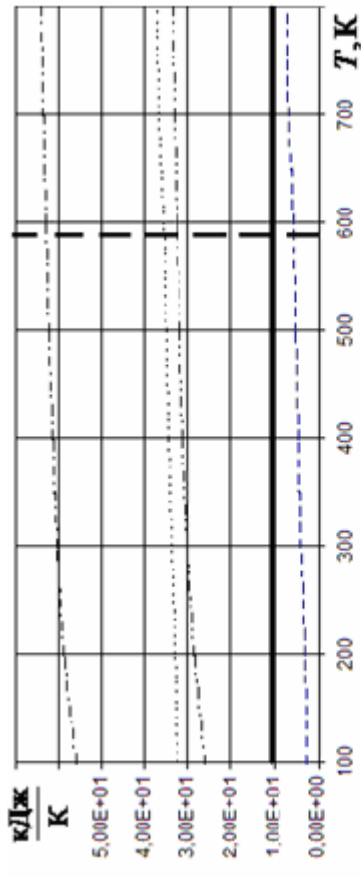


Рисунок 103 – Зависимости $\gamma_s^{(-0)}$, $\gamma_s^{(0)}$, $\gamma_s^{(-)}$, $\gamma_s^{(0)}$ от T , $p = 1$ кПа; топливо O2 + PG-1, $K_m = 0,3$

Рисунок 103 – Зависимости $\gamma_s^{(-0)}$, $\gamma_s^{(0)}$, $\gamma_s^{(-)}$, $\gamma_s^{(0)}$ от T , $p = 1$ кПа; топливо O2 + PG-1, $K_m = 0,3$

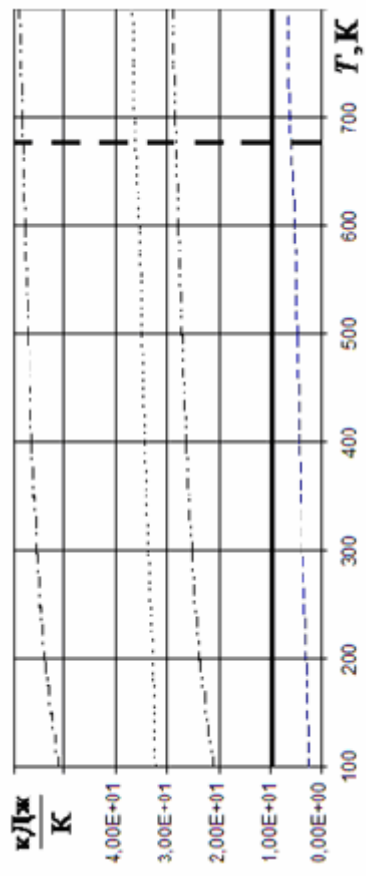


Рисунок 105 – Зависимости $\gamma_s^{(-0)}$, $\gamma_s^{(0)}$, $\gamma_s^{(-)}$, $\gamma_s^{(0)}$ от T , $p = 30$ кПа; топливо O2 + PG-1, $K_m = 0,3$

Рисунок 105 – Зависимости $\gamma_s^{(-0)}$, $\gamma_s^{(0)}$, $\gamma_s^{(-)}$, $\gamma_s^{(0)}$ от T , $p = 30$ кПа; топливо O2 + PG-1, $K_m = 0,3$

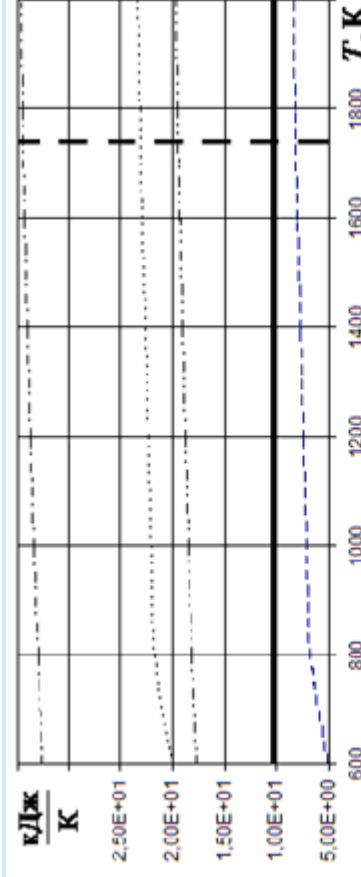


Рисунок 104 – Зависимости $\gamma_s^{(-0)}$, $\gamma_s^{(0)}$, $\gamma_s^{(-)}$, $\gamma_s^{(0)}$ от T , $p = 1$ кПа; топливо O2 + PG-1, $K_m = 5$

Рисунок 104 – Зависимости $\gamma_s^{(-0)}$, $\gamma_s^{(0)}$, $\gamma_s^{(-)}$, $\gamma_s^{(0)}$ от T , $p = 1$ кПа; топливо O2 + PG-1, $K_m = 5$

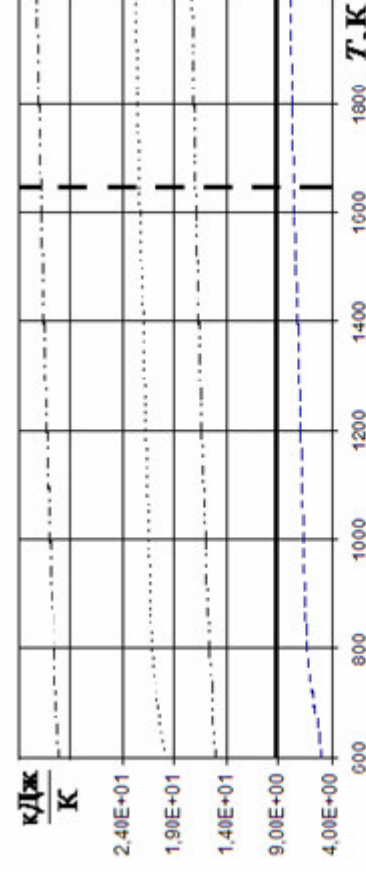


Рисунок 106 – Зависимости $\gamma_s^{(-0)}$, $\gamma_s^{(0)}$, $\gamma_s^{(-)}$, $\gamma_s^{(0)}$ от T , $p = 30$ кПа; топливо O2 + PG-1, $K_m = 5$

Рисунок 106 – Зависимости $\gamma_s^{(-0)}$, $\gamma_s^{(0)}$, $\gamma_s^{(-)}$, $\gamma_s^{(0)}$ от T , $p = 30$ кПа; топливо O2 + PG-1, $K_m = 5$



Рисунок 107 – Зависимости $\gamma_S^{(-)}$, $\gamma_S^{(0)}$, $\gamma_S^{(-)}$, $\gamma_S^{(0)}$ от T ,
 $p = 1 \text{ кПа}$; топливо АТ + НДМГ; $K_m = 0,3$

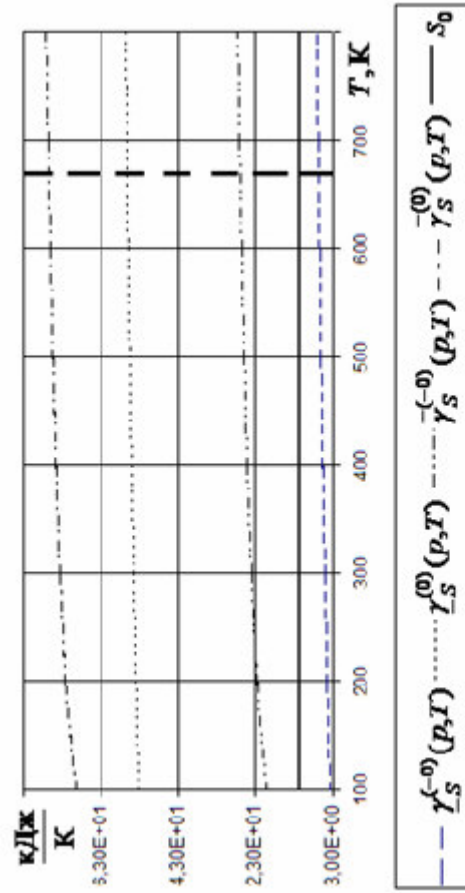


Рисунок 109 – Зависимости $\gamma_S^{(-)}$, $\gamma_S^{(0)}$, $\gamma_S^{(-)}$, $\gamma_S^{(0)}$ от T ,
 $p = 30 \text{ кПа}$; топливо АТ + НДМГ; $K_m = 0,3$

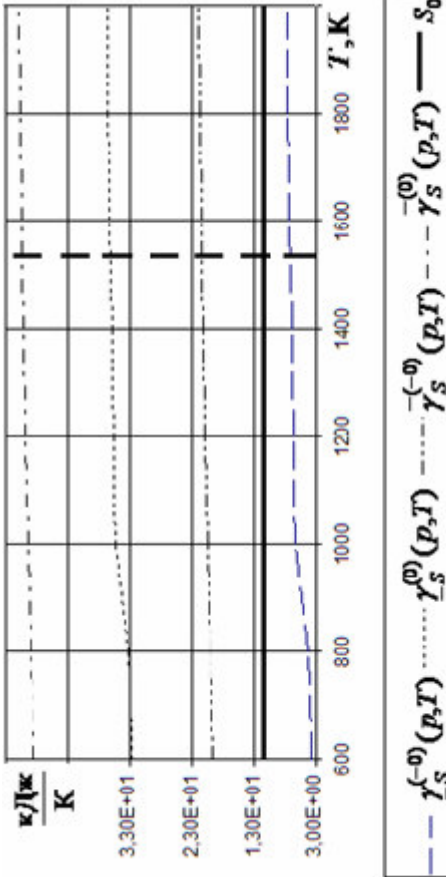


Рисунок 108 – Зависимости $\gamma_S^{(-)}$, $\gamma_S^{(0)}$, $\gamma_S^{(-)}$, $\gamma_S^{(0)}$ от T ,
 $p = 1 \text{ кПа}$; топливо АТ + НДМГ; $K_m = 3$

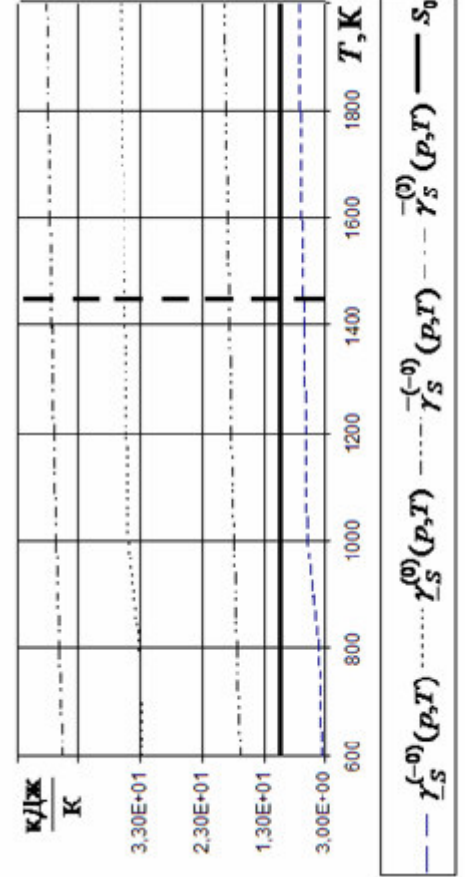
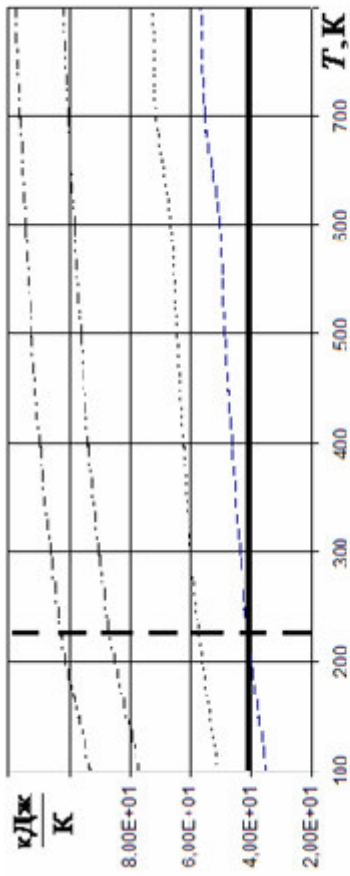
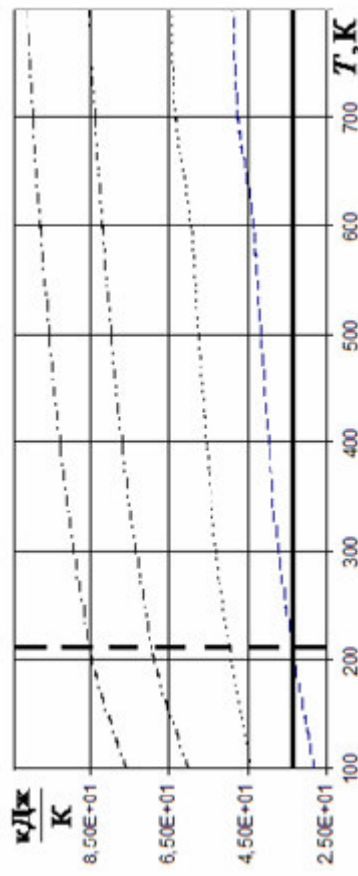


Рисунок 110 – Зависимости $\gamma_S^{(-)}$, $\gamma_S^{(0)}$, $\gamma_S^{(-)}$, $\gamma_S^{(0)}$ от T ,
 $p = 30 \text{ кПа}$; топливо АТ + НДМГ; $K_m = 3$



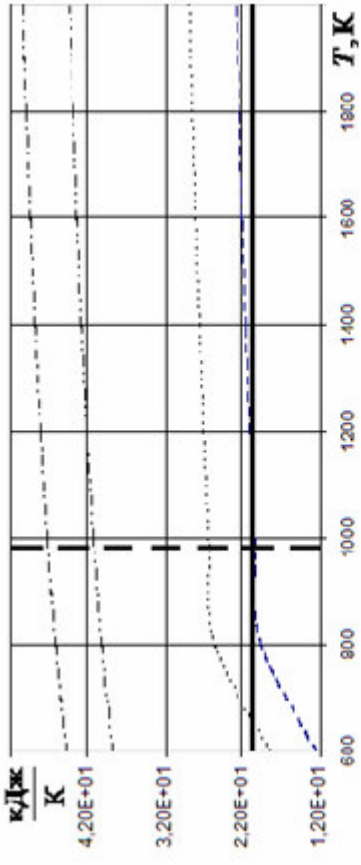
— $\gamma_S^{(0)}(p,T)$ $\gamma_S^{(0)}(p,T)$ $\gamma_S^{(-0)}(p,T)$ $\gamma_S^{(0)}(p,T)$ — S_0

РИСУНОК 111 – Зависимости $\gamma_S^{(-0)}$, $\gamma_S^{(0)}$, $\gamma_S^{(-0)}$, $\gamma_S^{(0)}$ от T ,
 $p = 1$ кПа; топливо O2 + H2, $K_m = 0,8$



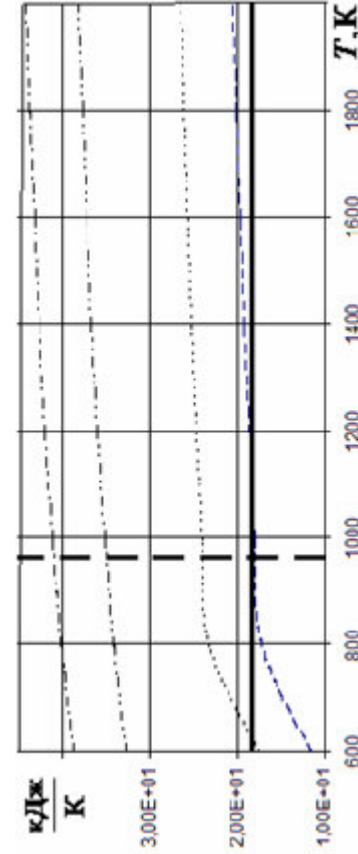
— $\gamma_S^{(0)}(p,T)$ $\gamma_S^{(0)}(p,T)$ $\gamma_S^{(-0)}(p,T)$ $\gamma_S^{(0)}(p,T)$ — S_0

РИСУНОК 113 – Зависимости $\gamma_S^{(-0)}$, $\gamma_S^{(0)}$, $\gamma_S^{(-0)}$, $\gamma_S^{(0)}$ от T ,
 $p = 30$ кПа; топливо O2 + H2, $K_m = 0,8$



— $\gamma_S^{(0)}(p,T)$ $\gamma_S^{(0)}(p,T)$ $\gamma_S^{(-0)}(p,T)$ $\gamma_S^{(0)}(p,T)$ — S_0

РИСУНОК 112 – Зависимости $\gamma_S^{(-0)}$, $\gamma_S^{(0)}$, $\gamma_S^{(-0)}$, $\gamma_S^{(0)}$ от T ,
 $p = 1$ кПа; топливо O2 + H2, $K_m = 5$



— $\gamma_S^{(0)}(p,T)$ $\gamma_S^{(0)}(p,T)$ $\gamma_S^{(-0)}(p,T)$ $\gamma_S^{(0)}(p,T)$ — S_0

РИСУНОК 114 – Зависимости $\gamma_S^{(-0)}$, $\gamma_S^{(0)}$, $\gamma_S^{(-0)}$, $\gamma_S^{(0)}$ от T ,
 $p = 30$ кПа; топливо O2 + H2, $K_m = 5$

- $h_a^{(\min)} = h_a^{(\min)}(p_a, T_a, \bar{q}_{H,a}^{-(\min)})$, где $h_a^{(\min)}(p_a, T_a, \bar{q}) = \min_{\bar{q} \in Q^{(0)}} h(p_a, T_a, \bar{q})$,
- $s_{(L),a}(\bar{q}_{H,a}^{-(\min)}) = s_{(L)}(p_a, T_a, \bar{q}_{H,a}^{-(\min)})$, где $s_{(L)}(p_a, T_a, \bar{q}_{H,a}^{-(\min)})$ — это линейная часть энтропии в точке $\bar{q}_{H,a}^{-(\min)}$ достижения минимума по энтальпии,
- $s_{(L),a}^{(\min)} = s_{(L)}(p_a, T_a, \bar{q}_S^{-(\min)})$, где $\bar{q}_S^{-(\min)}$ — это решение задачи $\min_{\bar{q} \in Q^{(0)}} s(p_a, T_a, \bar{q})$.

Из сравнения данных таблиц 19–21 и таблиц 22–24, а также соотношения (109), следует, что в качестве наиболее точной оценки возможного значения $s_{(L)}(p_a, T_a)$ выступает $s_{(L),a}(\bar{q}_{H,a}^{-(\min)})$. Таким образом, если для данной температуры $T^{(0)}$ разность $\delta_s = \left| s_{(L),a}(\bar{q}_{H,a}^{-(\min)}) - s_{(L),a}^{(0)} \right|$, где $s_{(L),a}^{(0)} = 0,94 \cdot s_0$, определяет достижение точности по $s_{(L),a}^{(0)}$ не менее одного знака, то принимается, что $T^{(0)}$ — это наиболее хорошее начальное приближение. Уточнение температуры $T^{(0)}$ реализуется с помощью метода золотого сечения с фиксированным левым концом при учете (362), где для каждого итерационного значения температуры $T^{(0),i}$ производятся вычисления

- поиск точки $\bar{q}_{H,a}^{-(\min)}$ на основе решения задачи $\min_{\bar{q} \in Q^{(0)}} h(p_a, T^{(0),i}, \bar{q})$,
- вычисление параметра $s_{(L),a}(\bar{q}_{H,a}^{-(\min)})$ и расчет разности $\delta_s = \left| s_{(L),a}(\bar{q}_{H,a}^{-(\min)}) - s_{(L),a}^{(0)} \right|$.

В силу отсутствия, по крайней мере операций вычисления логарифма и экспоненты, подобный подход обеспечивает существенное увеличение скорости вычисления начального приближения $T^{(0)}$ по температуре.

2. Определение начального интервала температур в виде $\left[\underline{T}, T^{(0)} \right]$.
3. Оптимизация промежутка $\left[\underline{T}^{(0)}, \bar{T}^{(0)} \right]$, а также температуры $T^{(0)}$ на

основе проверки справедливости неравенства (359).

Таблица 19 – Параметры топлива O2 + H2 в точке $p_a = 50$ кПа

$\alpha_{ок}$	$h_a, \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	$T_a, \text{К}$	$s_{(L)}(p_a, T_a), \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$\delta_{(L)}(p_a, T_a), \%$
0,1	-8151,898	272,954	34,897	99,6
0,5	-9896,725	955,684	20,324	97,2
0,7	-9681,049	1420,522	17,611	97,9
1,0	-8804,699	2113,332	15,249	99,6
1,3	-7380,534	1838,967	13,464	98,7

Таблица 20 – Параметры топлива O2 + PГ - 1 в точке $p_a = 50$ кПа

$\alpha_{ок}$	$h_a, \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	$T_a, \text{К}$	$s_{(L)}(p_a, T_a), \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$\delta_{(L)}(p_a, T_a), \%$
0,1	-3594,320	736,286	9,3974	95,4
0,5	-5297,713	959,922	11,2505	95,3
0,8	-6210,001	1991,361	10,4670	96,3
1,0	-5935,013	2409,614	10,0152	96,8
1,3	-5336,770	2187,921	9,4433	96,8

5. Анализ разности $\delta_S^{(ll)} = s(p, T^{(ll)}, \bar{q}^{(ll)}) - s_0$ в форме

- если $|\delta_S^{(ll)}| < \varepsilon_S^{(6)}$, то принимается, что задача решена и $T^{(ll)}$ есть температура достижения минимума,
- если $\delta_S^{(ll)} < 0$, то определяется, что новый температурный интервал имеет вид $[T^{(ll)}, \bar{T}^{(ll)}]$,

- если $\delta_S^{(II)} > 0$, то фиксируется, что новый температурный интервал имеет вид $[T^{(II)}, T^{(II)}]$.

6. Расчет шага по методу Ньютона в форме $\Delta^{(II)} = T^{(II)} \frac{s_0 - s(p, T^{(II)})}{c_p(p, T^{(II)})}$.

Таблица 21 – Параметры топлива O2 + НДМГ в точке $p_a = 50$ кПа

$\alpha_{ок}$	$h_a, \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	$T_a, \text{К}$	$s_{(L)}(p_a, T_a), \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$\delta_{(L)}(p_a, T_a), \%$
0,1	-2445,491	750,069	12,0306	94,6
0,5	-4694,391	976,285	12,0770	94,4
0,9	-5700,286	2084,534	11,0480	96,3
1,0	-5586,677	2249,528	10,8227	96,6
1,3	-5048,005	1993,477	10,1502	96,3

Пусть получено решение задачи (356)-(358) для множества $B_{(c)}^{(*)}$, то есть найдено минимальное значение $H_{B_{(c)}^{(*)}}^{(\min)}$ энтальпии, соответствующие температура $T^{(*)}$ и состав $\bar{q}^{(*)}$. Следующий шаг (если критерии окончания не удовлетворены) - это возврат к задаче вариационного исчисления на предмет вычисления точки минимума другой кривой $H_{B_{(c),1}^{(*)}}$, где $B_{(c),1}^{(*)} \neq B_{(c)}^{(*)}$ и где $H_{B_{(c)}^{(*)}}^{(\min)} > H_{B_{(c),1}^{(*)}}^{(\min)}$, при условии, что множество $B_{(c),1}^{(*)}$ существует. Описываемая далее технология вычислений основывается на выводах, сделанных во введении при анализе рисунков 9-12 применительно к энтальпии.

- все кривые, представляющие выпуклые функции, пересекаются с кривой, обозначенной символом 0,
- кривая, содержащая точку глобального минимума для всех топливных композиций, с одной стороны, является минорантой, а, с другой стороны,

имеет в большинстве случаев наибольшую длину проекции на ось абсцисс.

Таблица 22 – Экстремумы параметров топлива O₂ + H₂

$\alpha_{ок}$	$h_a^{(min)}, \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	$s_{(L),a}^{(min)}, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$s_{(L),a}^{(-min)} \left(q_H \right), \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$
0,1	-8304,181	34,45461	34,45461
0,5	-9896,727	20,33376	20,33376
0,7	-9681,138	17,60395	17,60395
1,0	-9039,535	15,18790	15,18790
1,3	-7407,273	13,16609	13,46331

Таблица 23 – Экстремумы параметров топлива O₂ + PГ - 1

$\alpha_{ок}$	$h_a^{(min)}, \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	$s_{(L),a}^{(min)}, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$s_{(L),a}^{(-min)} \left(q_H \right), \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$
0,1	-4343,600	6,327565	8,474303
0,5	-7858,135	6,609203	8,435241
0,8	-7052,567	8,069559	9,553437
1,0	-6829,696	8,345088	9,749513
1,3	-5485,184	7,975479	9,404916

Пусть существуют множества $B_{(c),1}^{(*)} \subset B_{(c)}$, для которых справедливо (303), где $T = T^{(*)}$. Формирование нового множества $B_{(c),1}^{(*)}$ осуществляется с помощью поиска линии $H_{B_{(c),1}^{(*)}}$ во множестве кривых $H_{B_{(c),k}^{(*)}}$, которая для данного $T^{(*)}$ содержит наименьшее значение. Данный поиск производится с помощью технологии:

- построения прямой $L_{T^{(*)}}$, определяемой уравнением $T = T^{(*)}$, то есть параллельной оси OH ,

- вычисления точки пересечения прямой $L_{T^{(*)}}$ с кривой, которая наиболее близка к оси OT .

Таблица 24 – Экстремумы параметров топлива O2 + НДМГ

$\alpha_{ок}$	$h_a^{(min)}, \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	$s_{(L),a}^{(min)}, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$s_{(L),a} \left(q_H^{-(min)} \right), \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$
0,1	-3418,531	7,334342	10,80387
0,5	-6645,772	6,930387	9,90414
0,9	-6058,529	8,100095	10,61471
1,0	-6023,148	8,206262	10,69461
1,3	-5103,479	7,815377	10,13917

Технология реализуется решением задачи (356)-(358) при введении ограничения $T = T^{(*)}$. В качестве результата решения задачи (234) выступает точка $q^{(*)}$, выделяющая во множестве кривых $H_{B_{(c),(k)}^{(*)}}$ линию, соответствующую множеству $B_{(c),1}^{(*)}$, для которой выполнено неравенство $H_{B_{(c)}^{(*)}}^{(min)} \geq H_{B_{(c),1}^{(*)}}^{(min)}$. Известные координаты точки $q^{(*)}$, а также состав множества $B_{(c),1}^{(*)}$ обеспечивают переход на решение задачи (356)-(358) в классической постановке, что определяет новый шаг в итерационном процессе поиска минимума энтальпии в терминологии вариационного исчисления.

Пусть рассматривается топливо O2 + РГ - 1 при $K_m = 0,8$, $s_0 = 10,97161 \frac{\text{кДж}}{\text{К} \cdot \text{кг}}$, соответствующая термодинамическая система для которого описывается термодинамическим состоянием $p_a, S_0 = const$, где $p_a = 30 \text{кПа}$ и $T^{(0)} = 1455,112 \text{K}$ при $n_C = 11,41256$. В качестве температурного промежутка поиска решения определяется начальный интервал $[100\text{K}; 1455,112\text{K}]$, вычисления с использованием симплекс-метода для которого приводят к

следующим результатам:

$$\frac{\gamma_S(p, 100\text{ K}, \bar{q}) \times 10^{-3}}{m_T} = 1,150629 \frac{\text{кДж}}{\text{К} \cdot \text{кг}}, \quad \frac{\gamma_S(p, 1564.744\text{ K}, \bar{q}) \times 10^{-3}}{m_T} = 7,93649 \frac{\text{кДж}}{\text{К} \cdot \text{кг}}.$$

Таким образом, условие (359) выполнено, и решение задачи может быть продолжено.

Оптимизация начальной температуры на основе использования метода золотого сечения с фиксированным левым концом определяет в качестве результата следующие данные: начальная температура есть $937,5053\text{ K}$, а начальный температурный интервал есть $[100\text{ K}; 1455,112\text{ K}]$. Решение задачи (234) применительно к рассматриваемому топливу для полученной температуры приводит к значениям: $s(p, T^{(0)}) = 13,0063 \frac{\text{кДж}}{\text{К} \cdot \text{кг}}$, $c_p(p, T^{(0)}) = 15,4473 \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$. Дальнейшая оценка разности $\delta_S^{(0)}$ приводит к неравенству $\delta_S^{(0)} > 0$, откуда следует, что новый интервал представляется в виде $[100; 937,5053\text{ K}]$.

Поиск новой температуры $T^{(1)}$ с помощью метода Ньютона, что обуславливает в результате $T^{(1)} = 829,30377\text{ K}$, где $n_C = 24,65939$. Итак получено, что справедливо отношение $T^{(1)} \in [\underline{T}^{(1)}, \bar{T}^{(1)}]$ и что методом условного градиента и методом Лагранжа-Ньютона для $T^{(0)}$ сохранена выпуклая кривая, соответствующая множеству $B_{(c)}^{(*)} = \{C\}$. Далее в таблице 25 представлены характеристики вычислительного процесса поиска точки минимума на кривой $H_{B_{(c)}^{(*)}}$, где $B_{(c)}^{(*)} = \{C\}$, в силу отсутствия кривых $H_{B_{(c),1}^{(*)}}$, удовлетворяющих неравенству $H_{B_{(c),1}^{(*)}} < H_{B_{(c)}^{(*)}}$.

Оценка достигнутой точности по приведенной энергии Гиббса для полученной температуры приводит к следующим данным

$$\bar{G}(p, T, \bar{q}^{(*)}) = -1993,935, \quad \min_{q \in Q(p, T)} \left\langle \bar{G}'(p, T, \bar{q}^{(*)}), \bar{q} - \bar{q}^{(*)} \right\rangle = 1,159 \times 10^{-11}.$$

Таким образом, задача (356)-(358) решена с точностью по приведенной энергии

Гиббса не менее семи верных знаков.

Таблица 25 – Итерационные значения температур

Шаг, ll	Температура, $T^{(ll)}, K$	Энтропия, $s\left(p, T^{(ll)}, \bar{q}^{(ll)}\right), \frac{kJ}{K \cdot kg}$	Оценка
2	825,1619	10,97262	$ \delta_s^{(ll)} > \varepsilon_s^{(6)}$
3	825,1009	10,97161	$ \delta_s^{(ll)} < \varepsilon_s^{(6)}$

В таблице 26 представлены результаты расчета температуры для различных топлив, при давлениях $p_0 = 15$ МПа, $p_a = 5$ кПа. Как следует из таблицы, относительная погрешность по температуре, обеспечивающей минимум, при сравнении с данными работы [7] не превышает 0,7 %, что приводит к выводу о приемлемой точности вычислений на основе применения новой технологии.

На рисунках 115–122 представлены результаты расчета параметров $\Phi \in \{T, z_C, \chi, a, c_v, \beta_T p\}$ для термодинамических систем, соответствующих различным топливным композициям. Как видно из графиков, каждая из функций непрерывна и дифференцируема, по меньшей мере один раз и, наиболее вероятно, что термодинамическая система везде характеризуется механической и термической устойчивостью.

Пусть определено, что термодинамическая система, соответствующая некоторому исследуемому топливу, является замороженной. Тогда математическая модель описания равновесного состояния системы представляется экстремальной задачей вида

$$\min_{n_1, n_2} (H_1(T)n_1 + H_2(T)n_2), \quad (363)$$

при ограничении (348) и ограничении

$$S_1(T)n_1 + S_2(T)n_2 = S_0 - S^{(1)}(p, T, \bar{n}), \quad (364)$$

где σ_j - число молей конденсированного вещества, нижние индексы параметров

n_1, n_2 определяют вещества из множества Γ_j и $S^{(1)}(p, T, \bar{n}) = S(p, T, \bar{n}) - n_k^{(0)} S_k^{(0)}(T)$

при $k \in \Gamma_j$. Из уравнений (350), (364) получается

$S_1(T)n_1 + S_2(T)(\sigma_j^{(0)} - n_1) = S_0 - S^{(1)}(p, T, \bar{n})$, то есть

$$n_1 = \frac{S_0 - S^{(1)}(p, T, \bar{n}) - S_2(T)\sigma_j^{(0)}}{S_1(T) - S_2(T)}. \quad (365)$$

Формальные выражения (350) и (365) позволяют не только вычислить числа молей частных конденсированных веществ, но и идентифицировать возможную разрешимость исходной задачи (363)-(364). Анализ системы уравнений (348), (364) приводит к выводам:

- если $S_1(T) - S_2(T) = 0$, то система уравнений либо не имеет решения вообще, либо имеет бесконечное множество решений,
- если $|S_1(T) - S_2(T)| < \varepsilon_s^{(6)}$, то уравнение (365) возможно приводит к n_1 , существенно превосходящему $\sigma_j^{(0)}$.

Таким образом, в качестве фазового перехода с математической точки зрения рассматриваются только такие температуры T_f , для которых справедлива оценка $|S_1 - S_2| > \varepsilon_s^{(6)}$.

Пусть рассматривается топливо $O_2 + H_2$ при $K_m = 0,8$, описываемое равновесным состоянием $p_a, s_0 = const$ при $p_0 = 15$ МПа, $p_a = 50$ кПа и $s_0 = 34,99653 \frac{\text{кДж}}{\text{К} \cdot \text{кг}}$. В таблицах 27–28 представлены результаты вычислений параметров вблизи температуры фазового перехода.

Вычисление термодинамических свойств соседних частных конденсированных веществ приводит к следующим данным

$$H_{H_2O}^{(1)}(273,1602, K) = -287718 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}, H_{H_2O}^{(0)}(273,1598, K) = -293723 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}},$$

$$S_{H_2O}^{(1)}(273,1602, K) = 63,33406 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, S_{H_2O}^{(0)}(273,1598, K) = 41,3654 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

$$C_{p, H_2O}^{(1)}(273,1602, K) = 75,9974 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, C_{p, H_2O}^{(0)}(273,1598, K) = 38,3842 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

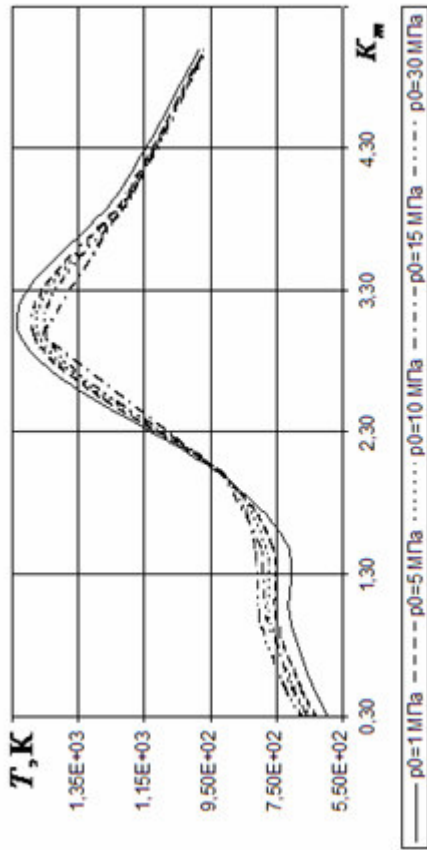


Рисунок 115 – Зависимость T от K_m , $\varepsilon = 1000$;
ТОПЛИВО АТ + НДМГ

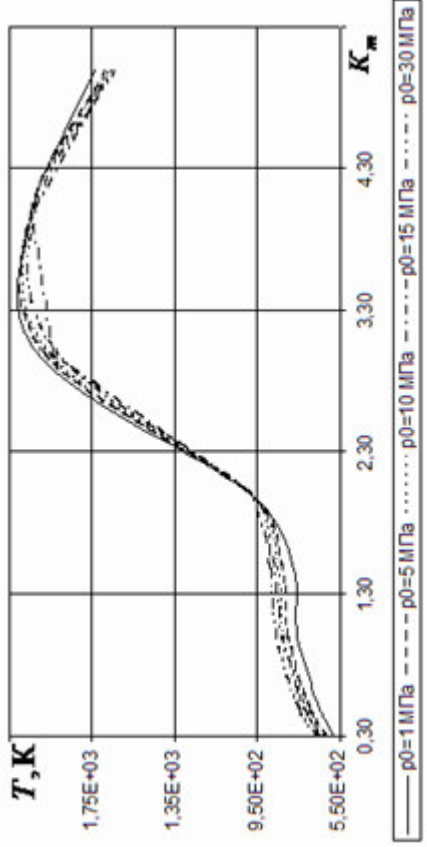


Рисунок 116 – Зависимость T от K_m , $\varepsilon = 1000$;
ТОПЛИВО O2 + PГ - 1

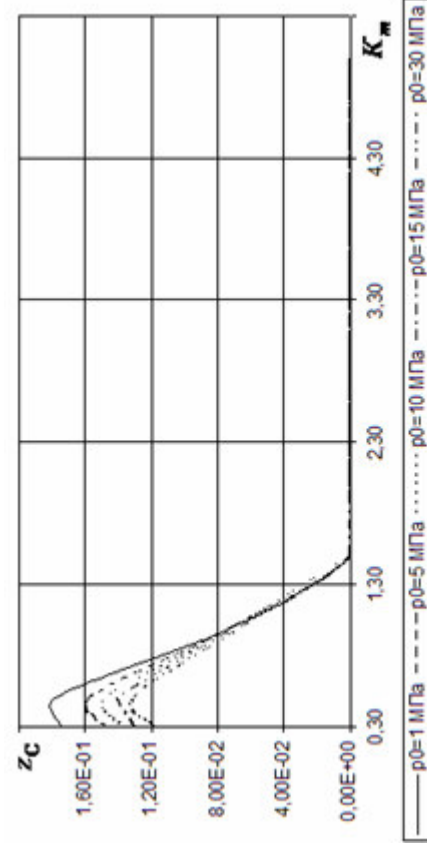


Рисунок 117 – Зависимость z_c от K_m , $\varepsilon = 1000$;
ТОПЛИВО АТ + НДМГ

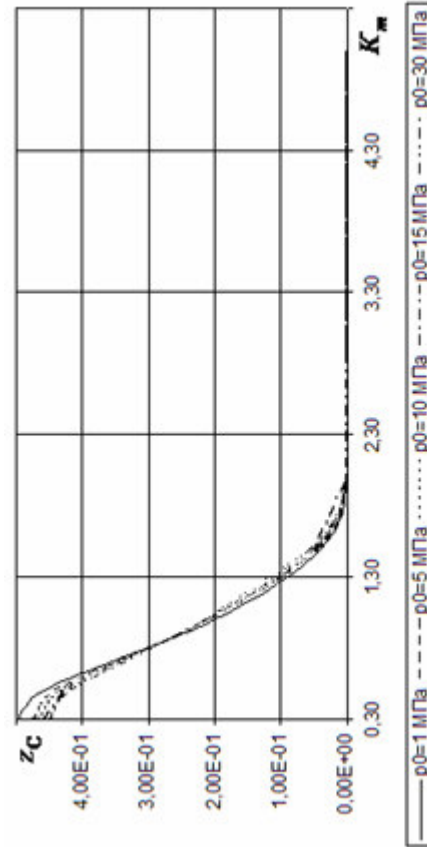


Рисунок 118 – Зависимость z_c от K_m , $\varepsilon = 1000$;
ТОПЛИВО O2 + PГ - 1

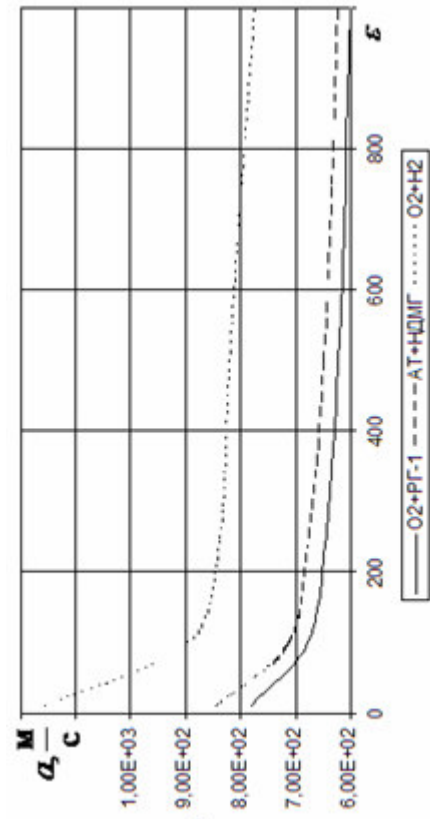


Рисунок 119 – Зависимость α от ϵ ;
 $K_m = 0,8, P_0 = 30 \text{ МПа}$

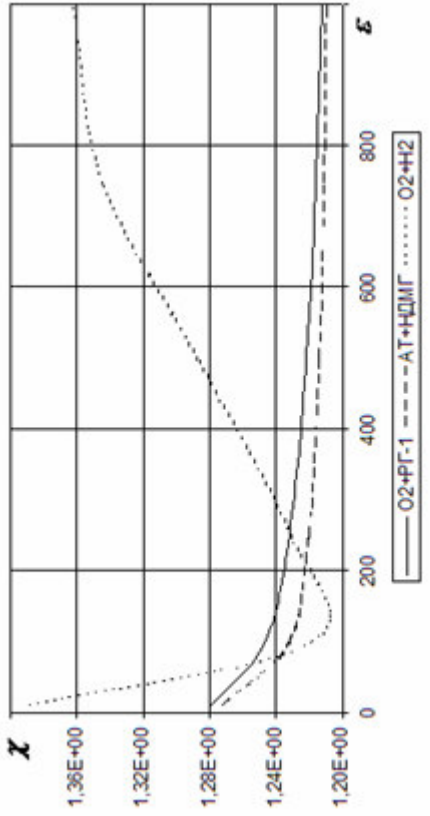


Рисунок 120 – Зависимость χ от ϵ ;
 $K_m = 0,8, P_0 = 30 \text{ МПа}$

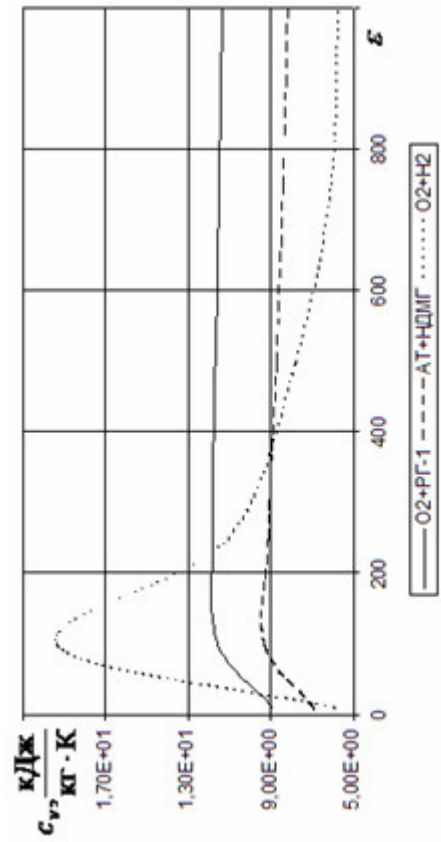


Рисунок 121 – Зависимость c_v от ϵ ;
 $K_m = 0,8, P_0 = 30 \text{ МПа}$

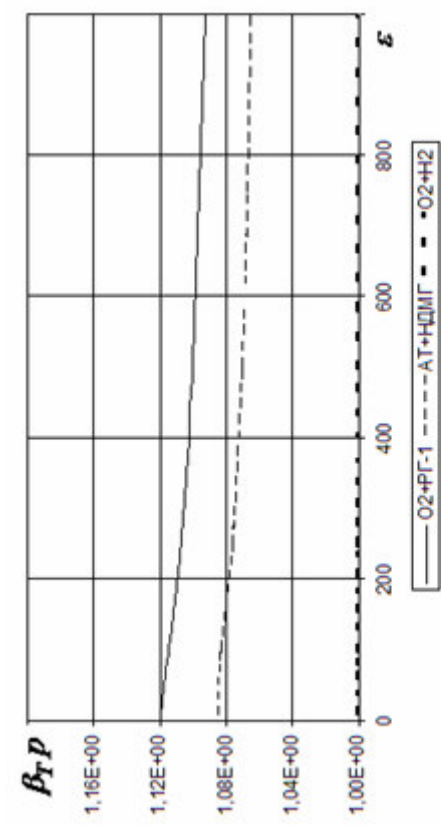


Рисунок 122 – Зависимость β_{TP} от ϵ ;
 $K_m = 0,8, P_0 = 30 \text{ МПа}$

Таблица 26 – Сравнение температур

Топливо	$s_0, \frac{\text{кДж}}{\text{К} \cdot \text{кг}}$	$\alpha_{\text{ок}}$	Температура, К		$\delta_T, \%$
			[7]	Технология	
Воздух + РГ - 1	8,418	0,6	496,6	495,4	0,2416
	8,330	0,7	472,0	470,9	0,2331
	8,243	0,8	444,2	443,2	0,2251
	8,157	0,9	415,2	414,4	0,1927
	8,067	1,0	387,2	385,9	0,3357
	7,968	1,1	348,8	348,4	0,1147
Воздух + Этиловый спирт	8,534	0,7	425,3	427,8	-0,5878
	8,434	0,8	406,1	408,3	-0,5417
	8,328	0,9	385,1	384,9	0,0519
	8,228	1,0	365,3	362,9	0,6570
	8,128	1,1	331,4	333,1	-0,5130

Таким образом, в силу справедливости двойного неравенства $s(273.159 \text{ К}) < s_0 < s(273.161 \text{ К})$ корректно определить – термодинамическая система находится в процессе фазового перехода. Из формального выражения (365) получается $n_1 = 20,79843$, $n_2 = 3,960146$ и, как следствие, $h = -8159,515 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$, то есть задача решена.

Пусть для термодинамической системы, описываемой равновесным состоянием $p_0, S_0 = \text{const}$, определена справедливость уравнения состояния реального газа. Тогда математическая модель описания равновесного состояния, как это описано ранее, фундаментально представляется экстремальной задачей

$$\min_{T \in [\underline{T}, \bar{T}], q \in Q^{(0)}} H^{(r)}(p, T, \bar{q}) \quad (366)$$

при

$$S^{(r)}(p, T, \bar{q}) = S_0, \quad (367)$$

эквивалентной задаче (164)-(165). Ранее была обоснована эффективность

введения структуризации (166)-(167), определяющей переход от задачи (366)-(367) к эквивалентной задаче

$$\min_{\{B, B_j | j \in B_{(g)}\}} H^{(r)}(p, T, \bar{q}^{(*)}), \quad (368)$$

где $\bar{q}^{(*)}$ есть решение задачи

$$\min_{T \in [\underline{T}, \bar{T}], \bar{q} \in Q^{(0)}} H^{(r)}(p, T, \bar{q}, \{B, B_j | j \in B_{(g)}\}), \quad (369)$$

при ограничении

$$\bar{S}^{(r)}(p, T, \bar{q}, \{B, B_j | j \in B_{(g)}\}) = \bar{S}_0, \quad \bar{q} \in Q^{(0)}, \quad (370)$$

эквивалентном при фиксированном T уравнению (171).

Задача (369)-(370) в окрестности решения эквивалентна задаче решения уравнения

$$S^{(r)}(p, T, \bar{q}^{(*)}, \{B, B_j | j \in B_{(g)}\}) = S_0, \quad \bar{q} \in Q^{(0)}, \quad (371)$$

где $\bar{q}^{(*)}$ есть решение задачи (151) поиска минимума приведенной энергии Гиббса, что, в свою очередь, обуславливает решение в достаточно малой окрестности точки минимума, задачи (366)-(367) на основе поиска минимума приведенной энергии Гиббса (339). Таким образом, в соответствии с полученными и представленными ранее результатами, а также в соответствии с данными работы [5], рационально осуществить переход в достаточно малой окрестности точки минимума от решения задачи (368)-(370) к решению уравнения (371).

Ранее было представлено решение ($T=825,1009\text{К}$, $N=47,47800$, $n_C=24,82903$ моль) задачи расчета параметров термодинамической системы, соответствующей топливной композиции $\text{O}_2 + \text{РГ} - 1$ при $K_m=0,8$, которая находится в равновесном состоянии $p_a, S_0 = \text{const}$, где $s_0 = 10,97161 \frac{\text{кДж}}{\text{К} \cdot \text{кг}}$ и $p_a = 30 \text{кПа}$ для модели идеального газа..

Последующее решение уравнения (371), реализующееся за два шага,

приводит к температуре 825,1086 К и $N = 47,47789$ моль, $n_C = 24,82941$ моль. Практика показывает, что хотя погрешность по приведенной энергии Гиббса при учете уравнения состояния реального газа существенно больше погрешности приведенной энергии Гиббса при учете уравнения состояния идеального газа, тем не менее она обеспечивает погрешность, не превышающую 0,1%.

Таблица 27 – Параметры вблизи температуры фазового перехода

T, K	N	$s, \frac{\text{кДж}}{\text{К} \times \text{кг}}$	$h, \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	T, K	N	$s, \frac{\text{кДж}}{\text{К} \times \text{кг}}$	$h, \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$
283,160	253,975	36,2820	-7803,91	263,160	249,097	34,2757	-8353,45
280,660	252,998	36,0474	-7870,04	265,660	249,413	34,4131	-8317,12
278,160	252,163	35,8330	-7929,96	268,160	249,799	34,5628	-8277,16
275,660	251,452	35,6360	-7984,49	270,660	250,269	34,7273	-8232,83
274,160	251,077	35,5253	-8014,92	272,160	250,599	34,8343	-8203,79
273,660	250,960	35,4896	-8024,72	272,660	250,718	34,8715	-8193,66
273,260	250,8701	35,4614	-8032,43	273,060	250,816	34,9018	-8185,39
273,161	250,8480	35,4544	-8034,33	273,159	250,841	34,9094	-8183,31

На рисунках 123–130 представлены результаты расчета параметров $\Phi \in \{T, \chi, a, c_v, \beta_T p\}$, а также δ_T . Как видно из графиков, при малых K_m : $|\delta_T| \leq 0,01\%$. Более того, отсюда также выводится: наиболее вероятно, что механическая и термическая устойчивость есть неприемлемое свойство равновесного состояния термодинамических систем.

Таблица 28 – Преобладающие вещества вблизи температуры фазового перехода

T, K	Состав в смеси	T, K	Состав в смеси
283,160	$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0242, x_{\text{H}_2} = 0,9757,$ $n_{\text{H}_2\text{O}} = 21,6245$	263,160	$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0051, x_{\text{H}_2} = 0,9948,$ $n_{\text{H}_2\text{O}} = 26,5030$

Продолжение таблицы 28

Т, К	Состав в смеси	Т, К	Состав в смеси
280,660	$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0204, x_{\text{H}_2} = 0,9795,$ $n_{\text{H}_2\text{O}} = 22,6020$	265,660	$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0063, x_{\text{H}_2} = 0,9936,$ $n_{\text{H}_2\text{O}} = 26,1874$
278,160	$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0172, x_{\text{H}_2} = 0,9827,$ $n_{\text{H}_2\text{O}} = 23,4368$	268,160	$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0079, x_{\text{H}_2} = 0,9920,$ $n_{\text{H}_2\text{O}} = 25,8013$
275,660	$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0144, x_{\text{H}_2} = 0,9855,$ $n_{\text{H}_2\text{O}} = 24,1481$	270,660	$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0097, x_{\text{H}_2} = 0,9902,$ $n_{\text{H}_2\text{O}} = 25,3306$
274,160	$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0129, x_{\text{H}_2} = 0,9870,$ $n_{\text{H}_2\text{O}} = 24,5227$	272,160	$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0110, x_{\text{H}_2} = 0,9889,$ $n_{\text{H}_2\text{O}} = 25,0007$
273,660	$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0125, x_{\text{H}_2} = 0,9874,$ $n_{\text{H}_2\text{O}} = 24,6396$	272,660	$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0115, x_{\text{H}_2} = 0,9884,$ $n_{\text{H}_2\text{O}} = 24,8820$
273,260	$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0121, x_{\text{H}_2} = 0,9878,$ $n_{\text{H}_2\text{O}} = 24,7304$	273,060	$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0119, x_{\text{H}_2} = 0,9880,$ $n_{\text{H}_2\text{O}} = 24,7836$
273,161	$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0120, x_{\text{H}_2} = 0,9879,$ $n_{\text{H}_2\text{O}} = 24,7525$	273,159	$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,0120, x_{\text{H}_2} = 0,9879,$ $n_{\text{H}_2\text{O}} = 24,7588$

2.5. Процесс течения до заданного T_a при $S_0 = const$

Математическая модель состояния смеси веществ в точке завершения процесса течения до заданного T_a при $S_0 = const$ эквивалентна модели состояния $T_0, S_0 = const$, где $T_0 = T_a$. Тогда модель для $T_0, S_0 = const$ (или $T, S = const$) для замороженной смеси веществ имеет вид

$$\max_{n_1, n_2} \ln p, \quad (372)$$

при ограничении (348) и ограничении

$$S(p, T, \bar{n}) = S_0. \quad (373)$$

Из определений (23), (24) и (49) выводится

$$S^{(1)}(p, T, \bar{n}) - NR_0 \ln p = S_0, \quad (374)$$

эквивалентное (373) и $S^{(1)} = N \sum_{j \in B(g)} x_j \{S_j^{(0)}(T) + R_0 [\ln p_{\text{атм}} - \ln x_j]\} + \sum_{j \in B(c)} n_j S_j^{(0)}(T).$

Из (374) выводится формула вычисления давления для задачи (372) вида

$$\ln p = \frac{S^{(1)}(p, T, \bar{n}) - S_0}{NR_0}. \quad (375)$$

Таблицы 29-30 содержат данные для состояний $p_0, H_0 = \text{const}, T_0, S_0 = \text{const}.$

Таблица 29 – Результаты расчета удельной энтропии

Топливо	K_m	$p_0, \text{кПа}$	$T, \text{К}$	$s, \frac{\text{кДж}}{\text{К} \cdot \text{кг}}$
АТ+НДМГ	0,3	1	591,4103	13,81012
	2,0	10	908,7149	11,47438
О2+РГ-1	0,5	5	695,1044	10,98212
	1,5	15	863,8160	11,93636

Таблица 30 – Результаты расчета давления

Топливо	K_m	$T_0, \text{К}$	$s_0, \frac{\text{кДж}}{\text{К} \cdot \text{кг}}$	$p, \text{кПа}$
АТ+НДМГ	0,3	591,4103	13,81012	0,9999993
	2,0	908,7149	11,47438	10,0000000
О2+РГ-1	0,5	695,1044	10,98212	5,0000350
	1,5	863,8160	11,93636	15,0000500

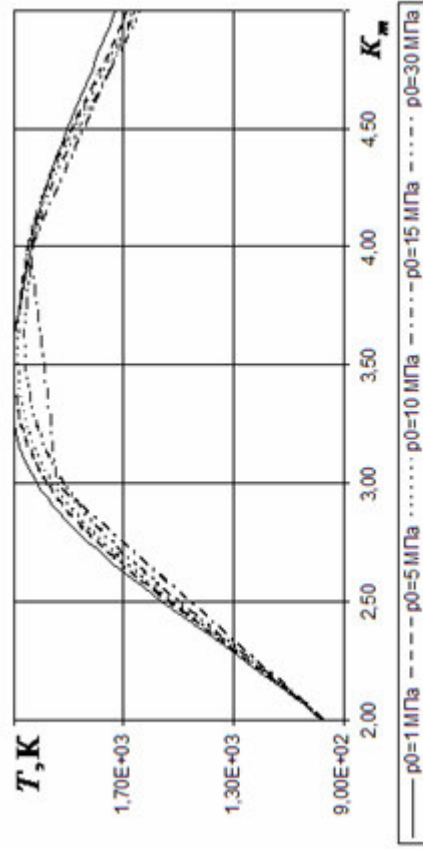


Рисунок 123 – Зависимость T от K_m ;
топливо O2 + PG - 1

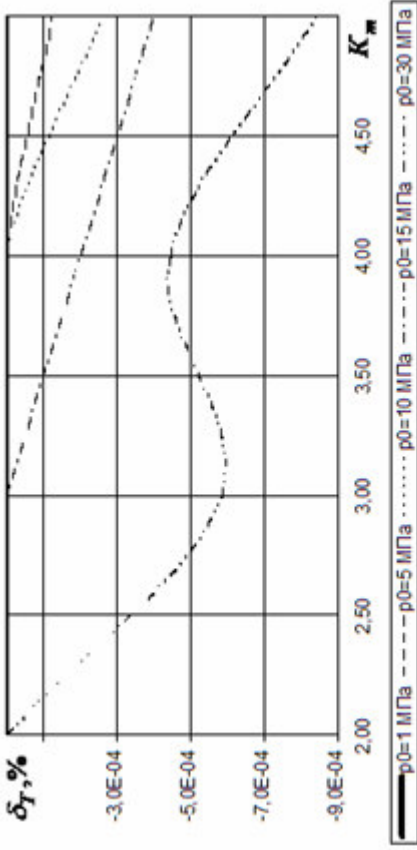


Рисунок 124 – Зависимость δ_T от K_m ;
топливо O2 + PG - 1

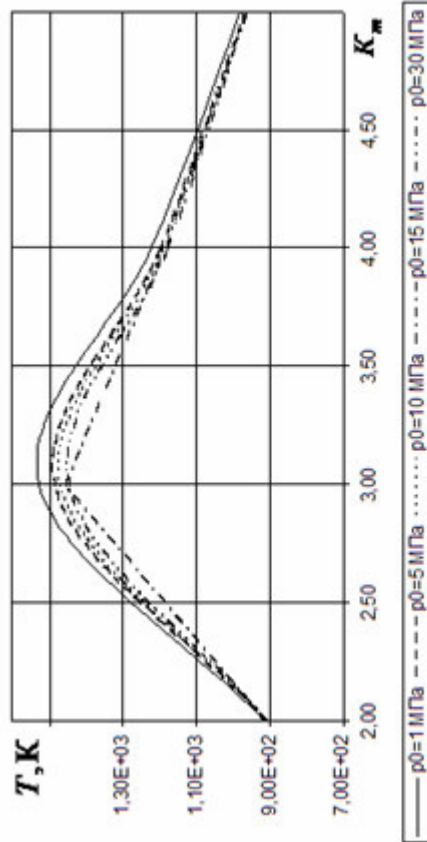


Рисунок 125 – Зависимость T от K_m ;
топливо AT + HDMG

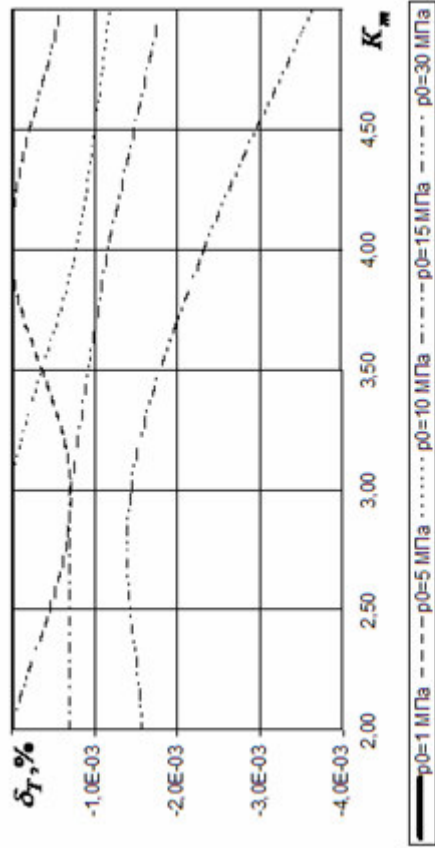


Рисунок 126 – Зависимость δ_T от K_m ;
топливо AT + HDMG

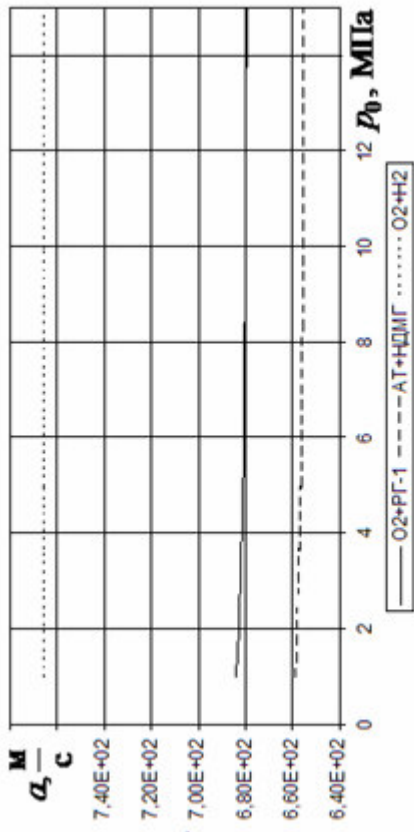


Рисунок 127 – Зависимость α от p_0 ;

$$K_m = 2, \varepsilon = 1000$$

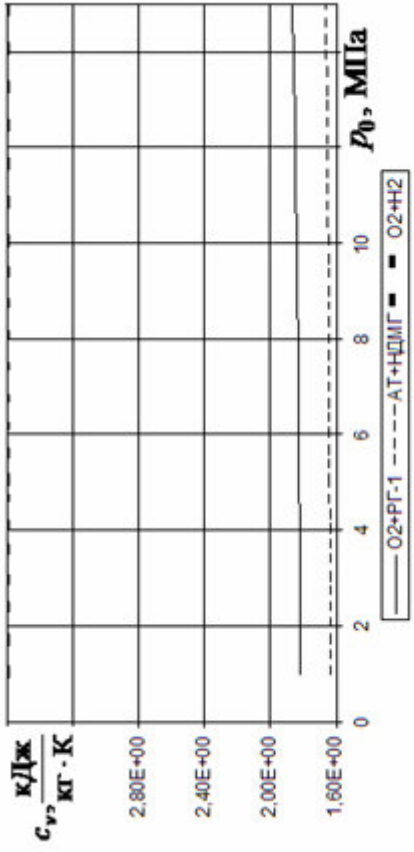


Рисунок 128 – Зависимость c_v от p_0 ;

$$K_m = 2, \varepsilon = 1000$$

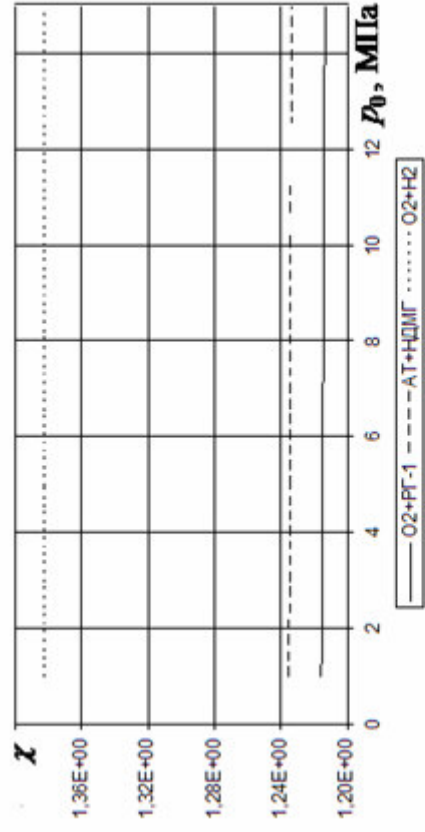


Рисунок 129 – Зависимость χ от p_0 ;

$$K_m = 2, \varepsilon = 1000$$

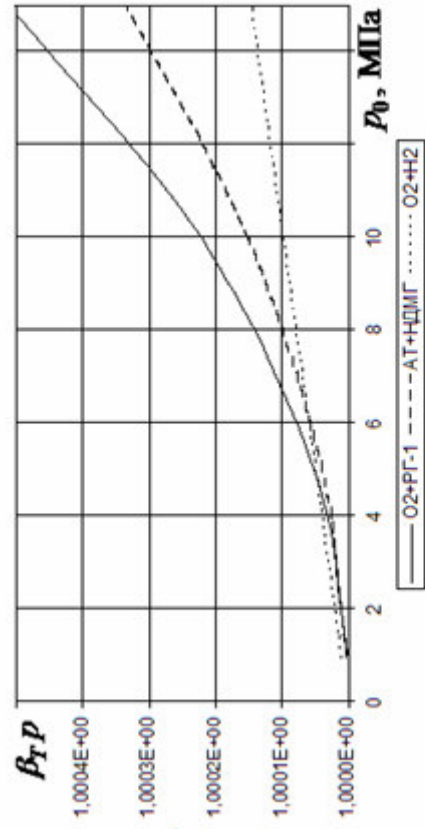


Рисунок 130 – Зависимость β_{TP} от p_0 ;

$$K_m = 2, \varepsilon = 1000$$

Как видно из сравнения таблиц, давление, вычисленное по формуле (375), и давление, представленное в таблице 30, совпадают с достаточно высокой точностью с соответствующим давлением в таблице 29, то есть (375), обеспечивает прямое и простое вычисление давления без применения итерационных процессов.

2.6. Процессы течения до заданных M_a , \bar{F}_a при $S_0 = const$

Основу расчета параметров смеси веществ в конечной точке, как отмечено ранее, составляет решение уравнения

$$\psi(p_a, T_a^{(*)}) = \psi^{(0)}, \quad (376)$$

где $T_a^{(*)}$ есть решение задачи (120): $\min_{T_a \in [T, \bar{T}], q \in Q^{(0)}} H(p_a, T_a, \bar{q})$ при $\bar{S}(p_a, T_a, \bar{q}) = \bar{S}_0$

с учетом дополнительных условий математической модели. Данный подход очевидно обеспечит адекватность результатов расчетов всем положениям термодинамики равновесных систем, с одной стороны, и, с другой стороны, даст некоторую свободу в расширении множества технологий вычислений параметров сопла камеры ЖРД. Известно, что в процессе течения по соплу продуктов сгорания давление p_a по отношению к давлению торможения p_0 уменьшается, а число Маха M и геометрическая степень расширения \bar{F} увеличиваются (рисунки 131–132). При этом очевидна справедливость определений:

- начальный интервал возможных значений давления есть промежуток $[p, p_0]$,
- начальный интервал возможных значений температур имеет вид $[T, T_0]$.

Решение уравнения (376) производится на основе построения последовательностей давлений $\{p^{(l)}\}_{l=1,2,\dots}$, а также интервалов давлений $\left\{\left[\underline{p}^{(l)}, \overline{p}^{(l)}\right]\right\}_{l=1,2,\dots}$ и температур $\left\{\left[\underline{T}^{(l)}, \overline{T}^{(l)}\right]\right\}_{l=1,2,\dots}$, где для любого l справедливы отношения:

$$p^{(l)} \in \left[\underline{p}^{(l)}, \overline{p}^{(l)}\right] \subset \left[\underline{p}^{(l-1)}, \overline{p}^{(l-1)}\right], \quad \left|\psi(p^{(l-1)}, T) - \psi^{(0)}\right| \leq \left|\psi(p^{(l)}, T^{(*)}) - \psi^{(0)}\right|.$$

В качестве наиболее надежных методов решения уравнения (376) выступают метод золотого сечения и метод половинного деления. Однако данные методы являются, как известно, наиболее медленными, их применение оправдано при достижении достаточно малой окрестности точки минимума.

На рисунках 133–136 представлено изменение \overline{F}_a и M_a в функции ε_a в выходном сечении сопла камеры ЖРД. Как следует из рисунков, каждая из функций непрерывна и, как минимум однократно, дифференцируема. Следовательно, корректно применение метода Ньютона, обеспечивающего вычисление значения $p^{(l+1)}$ с помощью формулы

$$p^{(l+1)} = p^{(l)} - \frac{\psi(p^{(l)}, T^{(*)}) - \psi^{(0)}}{\left(\frac{\partial \psi(p^{(l)}, T^{(*)})}{\partial p}\right)_S}, \quad (377)$$

или соотношения

$$\ln p^{(l+1)} = \ln p^{(l)} - \frac{\ln \psi(p^{(l)}, T^{(*)}) - \ln \psi^{(0)}}{\left(\frac{\partial \ln \psi(p^{(l)}, T^{(*)})}{\partial \ln p}\right)_S}, \quad (378)$$

где выбор выражения расчета $p^{(l+1)}$ зависит от достигнутой точности: если справедливо неравенство $\left|\psi(p^{(l)}, T^{(*)}) - \psi^{(0)}\right| > \varepsilon_{\psi}^{(2)}$, то используется (377), иначе применяется (378), и где вычисление производных основывается на применении формальных выражений (226)-(227).

Очевидно, что существует такое l , начиная с которого будет выполнена

оценка $\Omega_\varepsilon(p^{(*)}) \supset [\underline{p}^{(ll)}, \overline{p}^{(ll)}]$ или оценка $\Omega_\varepsilon(\ln p^{(*)}) \supset [\ln \underline{p}^{(ll)}, \ln \overline{p}^{(ll)}]$, где $p^{(*)}$ есть решение задачи (376) и ε - минимально допустимая длина интервала.

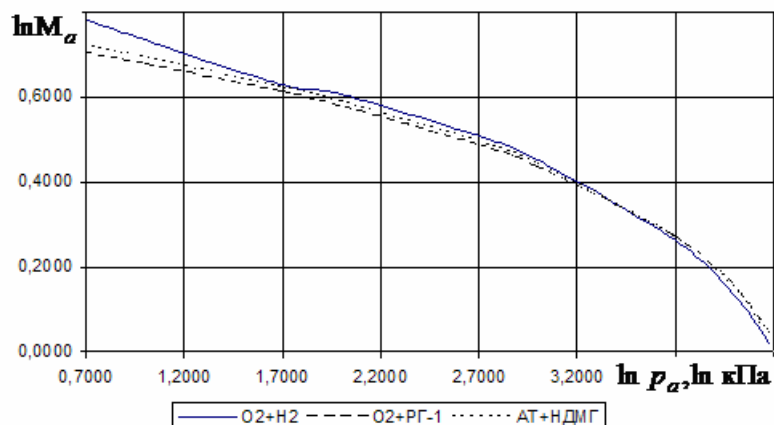


Рисунок 131 – Зависимость M_a от $\ln p_a$, $K_m = 0,8$, $p_0 = 30$ МПа

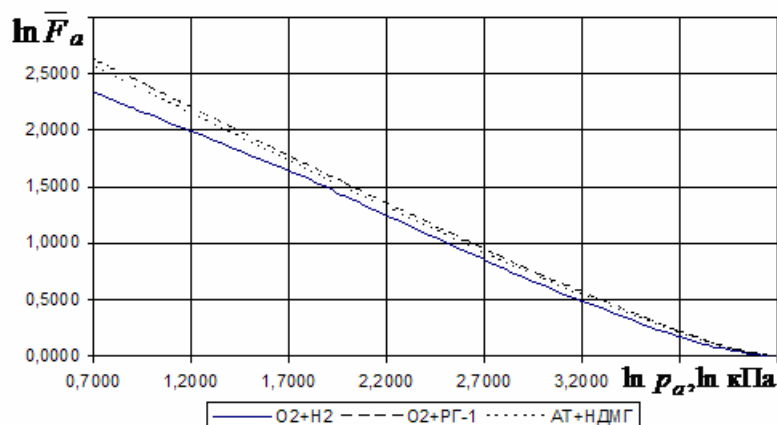


Рисунок 132 – Зависимость \overline{F}_a от $\ln p_a$, $K_m = 0,8$, $p_0 = 30$ МПа

Дискретность вычислительных ресурсов, а также погрешности исходных данных, методов, технологий вычислений приводят к ситуации, когда в окрестности $\Omega_\varepsilon(p^{(*)})$ неравенство $|\psi(p^{(ll)}, T^{(*)}) - \psi^{(0)}| \leq \varepsilon_\psi^{(n)}$, где $\varepsilon_\psi^{(n)}$ - погрешность по $\psi(p^{(ll)}, T^{(*)})$, соответствующая точности n знаков, не выполняется. Это приводит к завершению решения (376) при фактически достигнутой точности.

Для начала конструирования последовательностей давлений $\{p^{(ll)}\}_{ll=1,2,\dots}$ и

интервалов давлений $\left\{ \left[\underline{p}^{(l)}, \overline{p}^{(l)} \right] \right\}_{l=1,2,\dots}$ необходимо знание $p^{(0)}$. Расчет $p^{(0)}$

реализуется по известным газодинамическим соотношениям [3], а именно, при

$$\psi^{(0)} = p: p^{(0)} = T_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{n-1}{n}}, \text{ при } \psi^{(0)} = T: p^{(0)} = \frac{p_0}{\left(1 + \frac{n-1}{2} M^2 \right)^{\frac{n}{n-1}}}, \text{ при } \psi^{(0)} = \overline{F}: p^{(0)} = \frac{p_0}{\pi(\lambda)}, \text{ где газодинамический параметр } \lambda \text{ является решением уравнения}$$

$$q(\lambda) = \overline{F}^{-1} \quad (379)$$

$$\text{при } q(\lambda) = \left(\frac{n+1}{2} \right)^{\frac{1}{n-1}} \left(1 - \frac{n-1}{n+1} \lambda^2 \right)^{\frac{1}{n-1}} \lambda, \quad \pi(\lambda) = \left(1 - \frac{n-1}{n+1} \lambda^2 \right)^{\frac{n}{n-1}}.$$

Это позволяет достаточно просто обосновать существование решения уравнения (379), а также оценить возможность применимости и сходимость метода Ньютона для поиска начальной точки [96, 99], где коэффициент изоэнтропы n

- выбирается из результатов расчета параметров критики, если производится расчет параметров выходного сечения,
- вычисляется по известному соотношению [3]: $p_* = 0,53 p_0$, если реализуется расчет минимального сечения.

В таблице 31 при $p_0 = 50$ МПа и $p_a = 0,5$ кПа и таблице 32 представлены параметры скоростей расчета по представляемой технологии (программа *CTDsoftRG*) и программе АСТРА.4 / рс “Версия 1:07, 1991”, разработанной Б.Г. Трусовым, параметров сопла камеры ЖРД для различных топливных композиций. Как видно из таблиц, представляемая технология расчетов обеспечивает повышение скорости вычислений в 4 и более, в частности в 10-16, раз при совпадении решений по меньшей мере с пятью значащими цифрами.

В таблице 33 отображены результаты вычислений параметров топлива $O_2 + Al$, $\alpha_{ок} = 0,3$ при $p_0 = 50$ МПа. Как видно из таблицы 33, технология

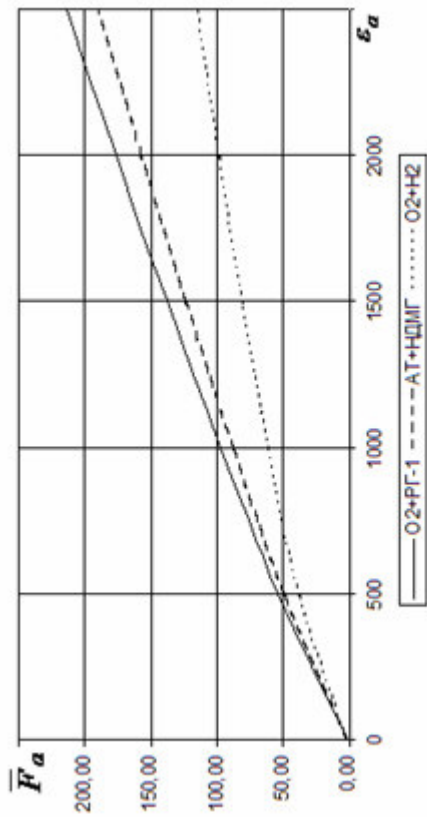


Рисунок 133 – Зависимость \bar{F}_a от ϵ_a ;
 $K_m = 0,7$, $P_0 = 4000$ кПа

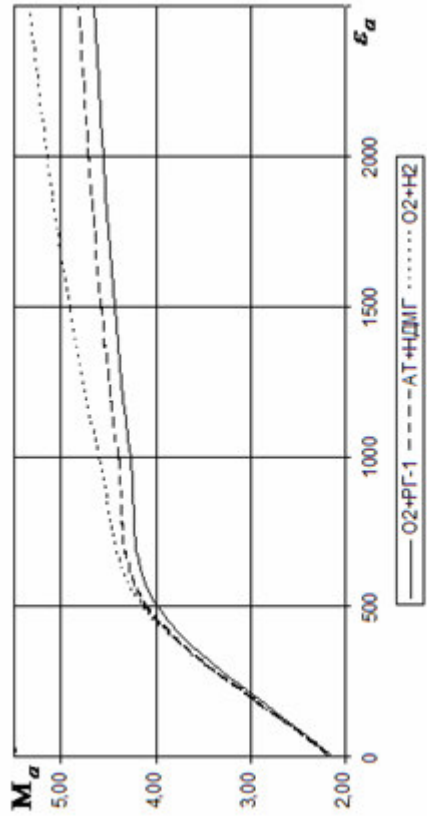


Рисунок 134 – Зависимость M_a от ϵ_a ;
 $K_m = 0,7$, $P_0 = 4000$ кПа

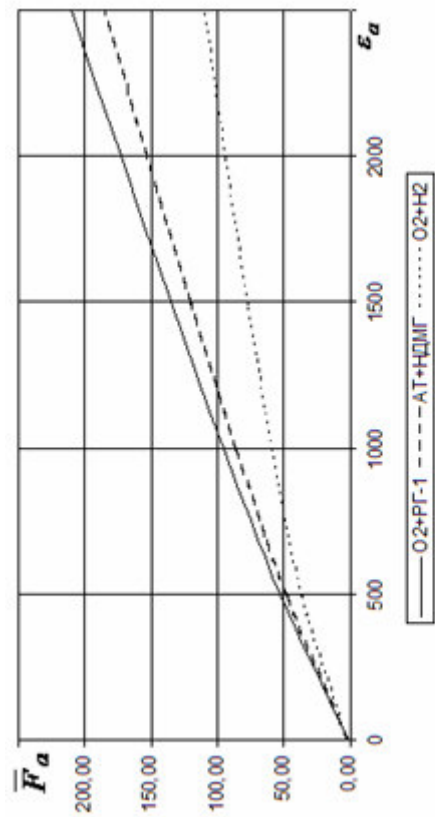


Рисунок 135 – Зависимость \bar{F}_a от ϵ_a ;
 $K_m = 0,7$, $P_0 = 20000$ кПа

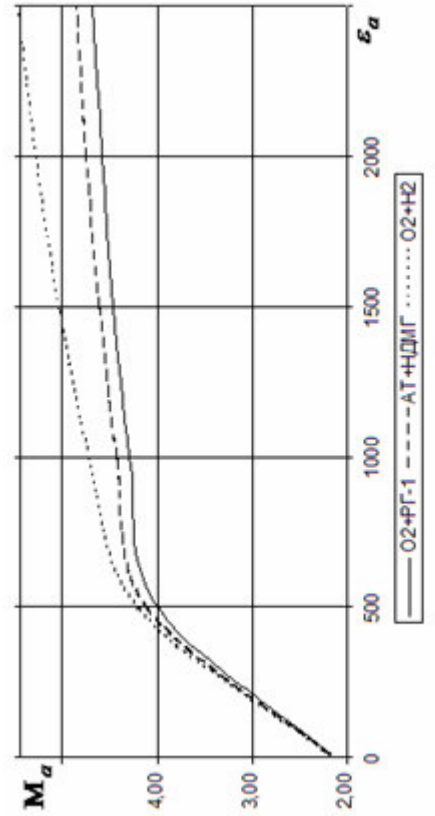


Рисунок 136 – Зависимость M_a от ϵ_a ;
 $K_m = 0,7$, $P_0 = 20000$ кПа

Трусова Б.Г. приводит к нарушению правила фаз Гиббса, что обуславливает существенное отклонение от исходной математической модели.

Таблица 31 – Параметры скоростей расчета сопла камеры ЖРД

Топливо	Количество обращений	Время	
		АСТРА.4 / рс “Версия 1:07, 1991”	<i>CTDsoftRG</i>
$O_2 + H_2, \alpha_{ок} = 0,3$	1	16 с.	1 с.
	1000	4 час. 27 мин.	17 мин.
$O_2 + CH_{1,956}, \alpha_{ок} = 0,4$	1	18 с.	4 с.
	1000	5 час.	1 час. 7 мин.
АТ + НДМГ, $\alpha_{ок} = 0,5$	1	17 с.	4 с.
	1000	4 час. 44 мин.	1 час. 7 мин.
$N_2O_4 + AlH_3, \alpha_{ок} = 0,1$	1	20 с.	2 с.
	1000	5 час. 34 мин.	34 мин.

Таблица 32 – Параметры скоростей расчета сопла камеры ЖРД для топлива Воздух + $CH_{1,956}$

p_0 , МПа	p_a , МПа	K_m	Время, с	
			АСТРА.4 / рс “Версия 1:07, 1991” [4]	<i>CTDsoftRG</i> [7]
30	10;3;1;0,3	0,5	23,89	2,83
		5	22,22	3,78
50	10;5;1;0,5	0,5	24,7	2,47
		5	22,27	3,73

Таблица 33 – Параметры процесса горения топлива $O_2 + Al, \alpha_{ок} = 0,3$ при $p_0 = 50$ МПа

	АСТРА.4/рс “Версия 1:07, 1991”	Технология [5]	<i>CTDsoftRG</i>
n_{Al}	12,676	0,8176	0
$n_{Al_2O_3}$	2,6784	0	0,4379
T	4240,8	2323,1	1689
h	-83,895	-83,966	-83,895
s	4,7370	4,5867	4,4008

3. РАСЧЕТ ПАРАМЕТРОВ СОПЛА КАМЕРЫ ЖИДКОСТНОГО РАКЕТНОГО ДВИГАТЕЛЯ

3.1. При учете уравнения состояния идеального газа

На рисунках 137-148 представлены удельный импульс в пустоте $I_{уп}$ и энтальпия h в функции относительной площади \bar{F}_a на множестве фиксированных значений массового соотношения компонентов K_m и давления торможения p_0 . Как видно из рисунков, действительно, в большинстве случаев при больших значениях \bar{F}_a наибольшее значение $I_{уп}$ соответствует наименьшему значению h . Из анализа рисунков также следует, что мажоранта удельного импульса в пустоте $I_{уп}$ в общем случае включает совокупность выпуклых кривых, где наиболее длинная кривая с наибольшим значениям $I_{уп}$ (или наименьшим значениям h) соответствует наибольшим значениям относительной площади \bar{F}_a , то есть вблизи критики влияние произведения местной удельной площади на давление $f\rho$ существенно выше. Таким образом, справедливо определить, что задача вычисления наибольшего значения удельного импульса в пустоте $I_{уп}$ есть частный случай задачи построения выпуклой, и причем существующей, кривой, соответствующей наибольшему значению удельного импульса в пустоте $I_{уп}$ для любого значения \bar{F}_a , то есть мажоранты семейства кривых.

На рисунках 149-160 представлены графики изменения составов многокомпонентных систем в функции от скорости потока. Как видно из рисунков, мольные x_j и массовые z_k доли веществ – это непрерывные функции, функциональная взаимосвязь которых со скоростью потока удовлетворяет

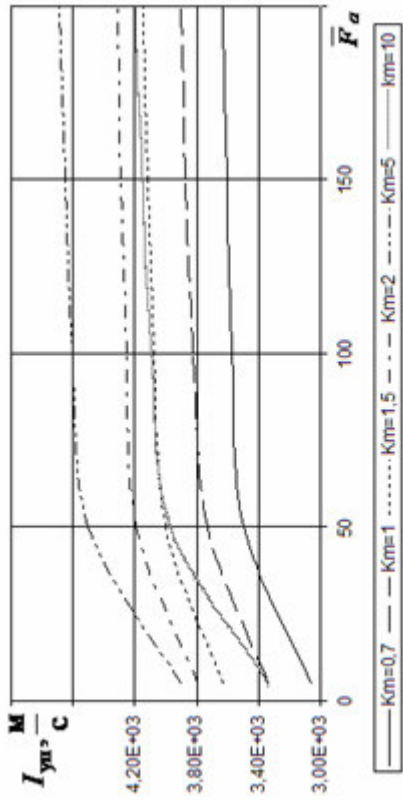


Рисунок 137 – Зависимость $I_{уп}$ от $\overline{F_a}$;
топливо O2 + H2, $p_0 = 4$ МПа

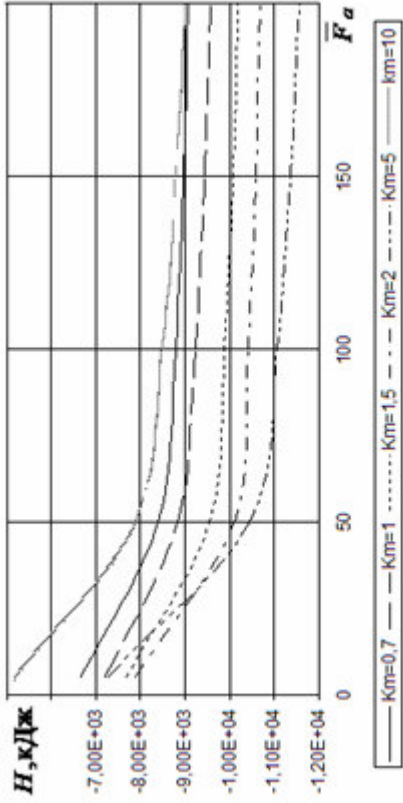


Рисунок 138 – Зависимость h от $\overline{F_a}$;
топливо O2 + H2, $p_0 = 4$ МПа

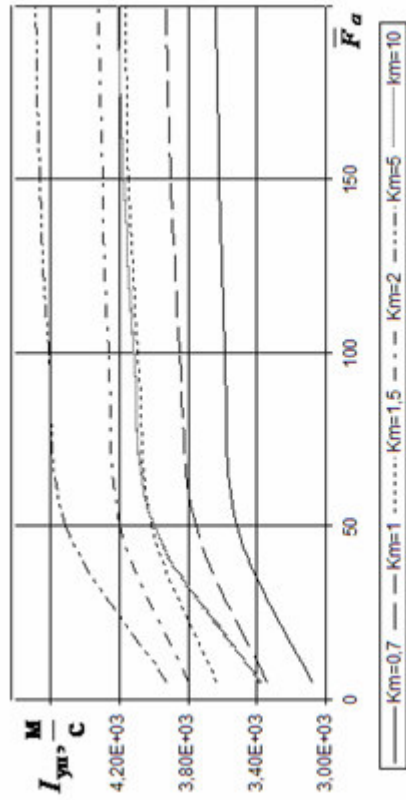


Рисунок 139 – Зависимость $I_{уп}$ от $\overline{F_a}$;
топливо O2 + H2, $p_0 = 20$ МПа

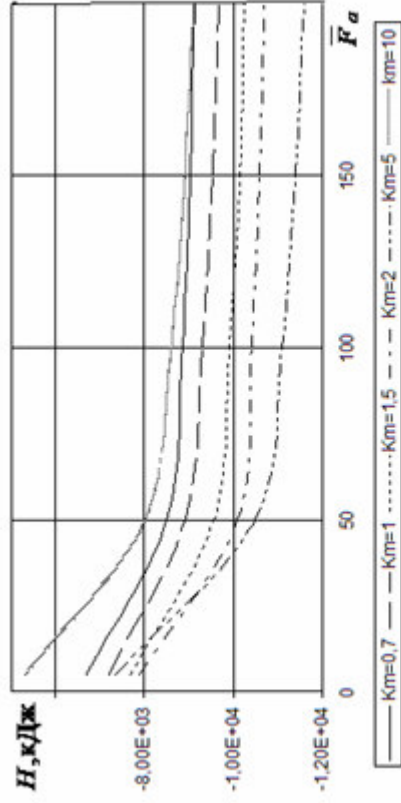


Рисунок 140 – Зависимость h от $\overline{F_a}$;
топливо O2 + H2, $p_0 = 20$ МПа

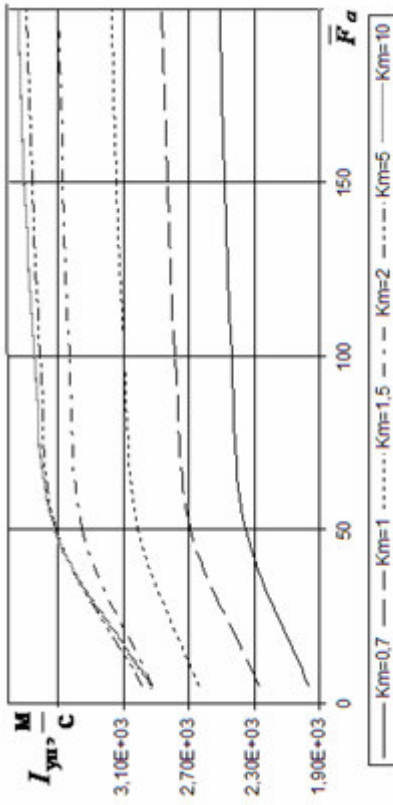


Рисунок 141 – Зависимость $I_{уп}$ от \bar{F}_a ;
топливо $O_2 + PG - 1$, $p_0 = 4$ МПа

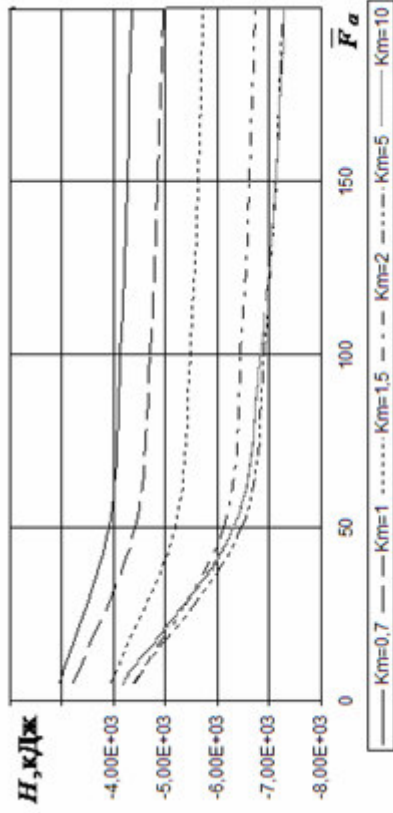


Рисунок 142 – Зависимость h от \bar{F}_a ;
топливо $O_2 + PG - 1$, $p_0 = 4$ МПа

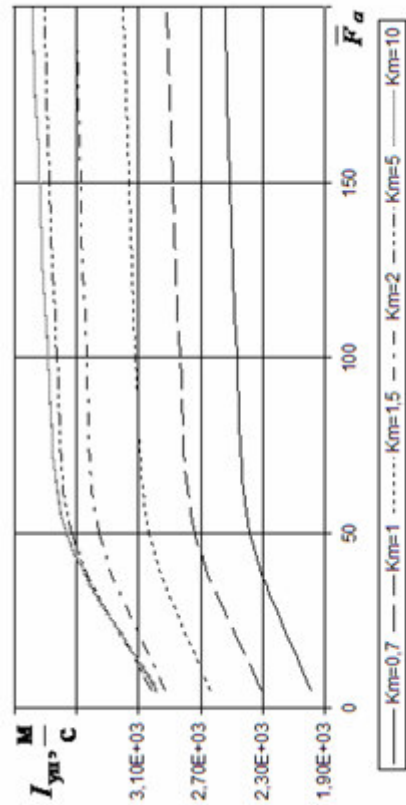


Рисунок 143 – Зависимость $I_{уп}$ от \bar{F}_a ;
топливо $O_2 + PG - 1$, $p_0 = 20$ МПа

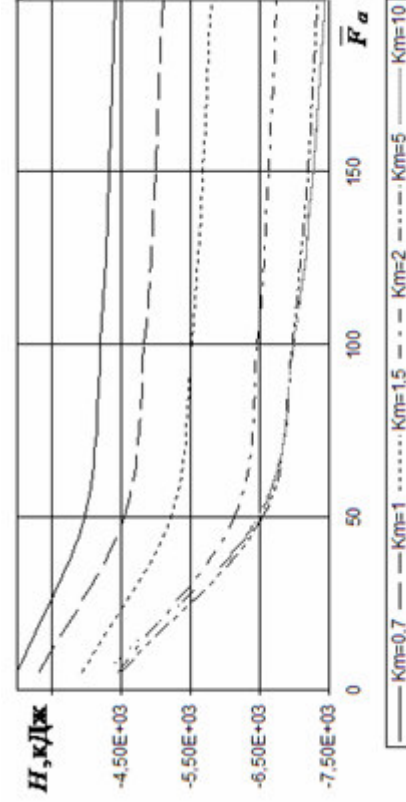


Рисунок 144 – Зависимость h от \bar{F}_a ;
топливо $O_2 + PG - 1$, $p_0 = 20$ МПа

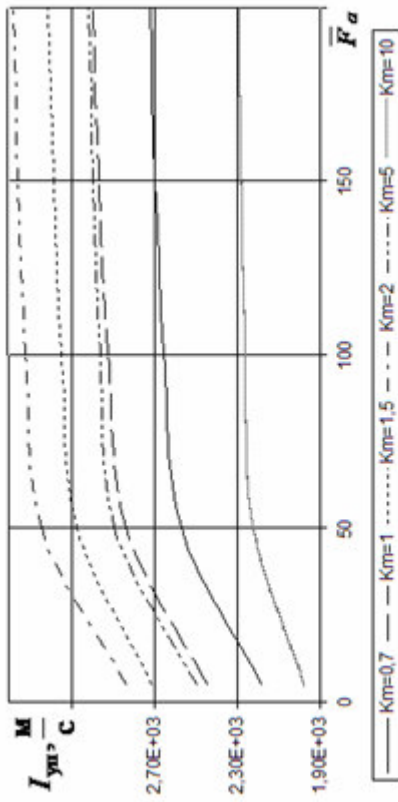


Рисунок 145 – Зависимость I_{yn} от \bar{F}_a ;
топливо АТ + НДМГ, $p_0 = 4$ МПа

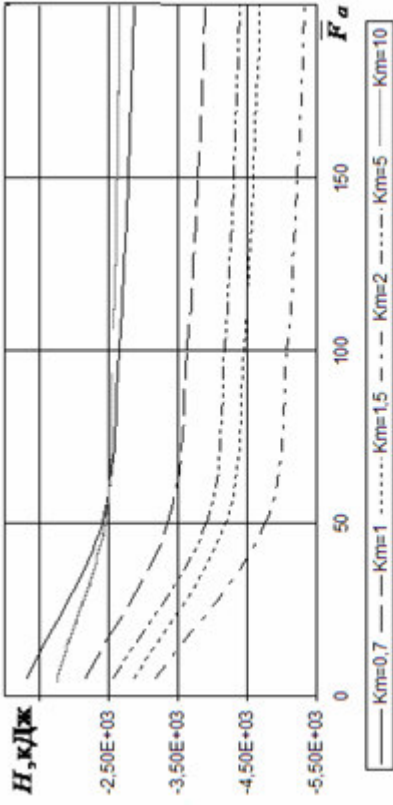


Рисунок 146 – Зависимость h от \bar{F}_a ;
топливо АТ + НДМГ, $p_0 = 4$ МПа

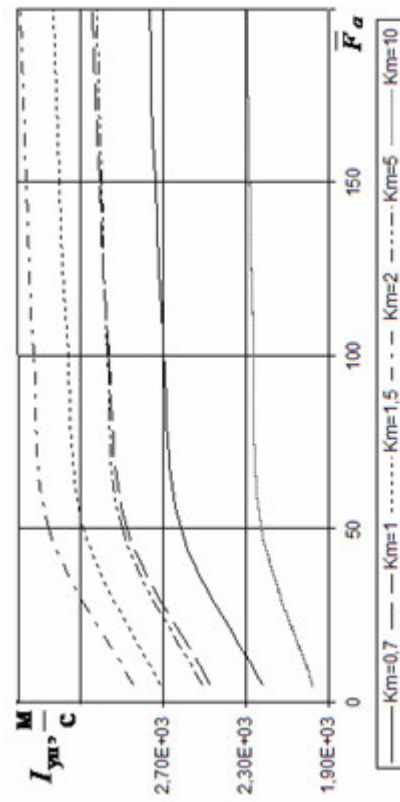


Рисунок 147 – Зависимость I_{yn} от \bar{F}_a ;
топливо АТ + НДМГ, $p_0 = 20$ МПа

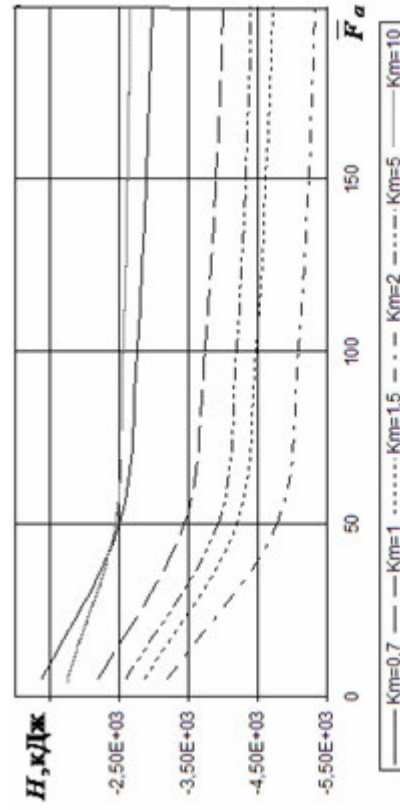


Рисунок 148 – Зависимость h от \bar{F}_a ;
топливо АТ + НДМГ, $p_0 = 20$ МПа

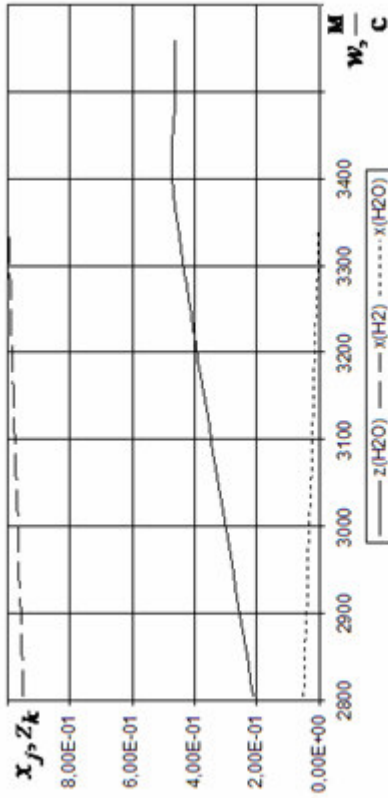


Рисунок 149 – Зависимость x_j, z_k от w_a ; $j \in B_{(g)}$; $k \in B_{(c)}$; топливо $O_2 + H_2$, $K_m = 0,7$, $P_0 = 4$ МПа

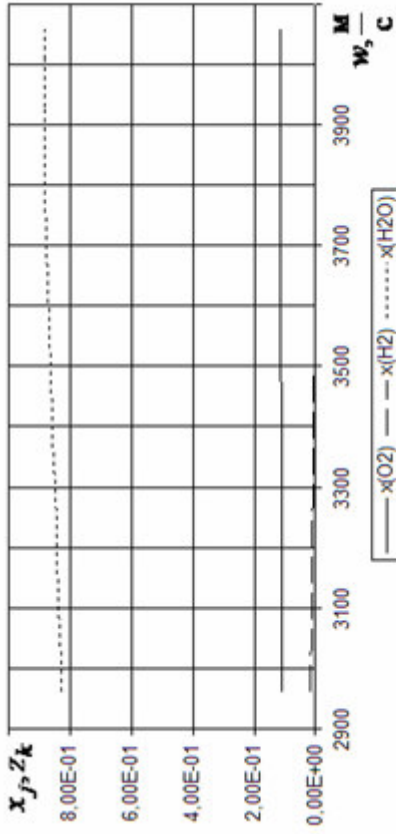


Рисунок 150 – Зависимость x_j, z_k от w_a ; $j \in B_{(g)}$; $k \in B_{(c)}$; топливо $O_2 + H_2$, $K_m = 10$, $P_0 = 4$ МПа

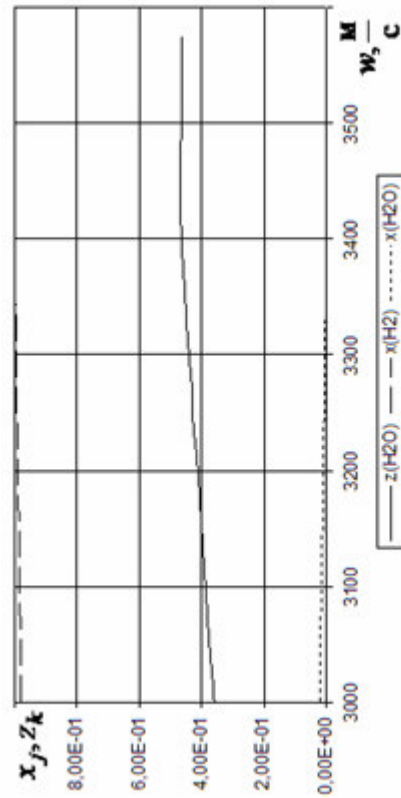


Рисунок 151 – Зависимость x_j, z_k от w_a ; $j \in B_{(g)}$; $k \in B_{(c)}$; топливо $O_2 + H_2$, $K_m = 0,7$, $P_0 = 20$ МПа

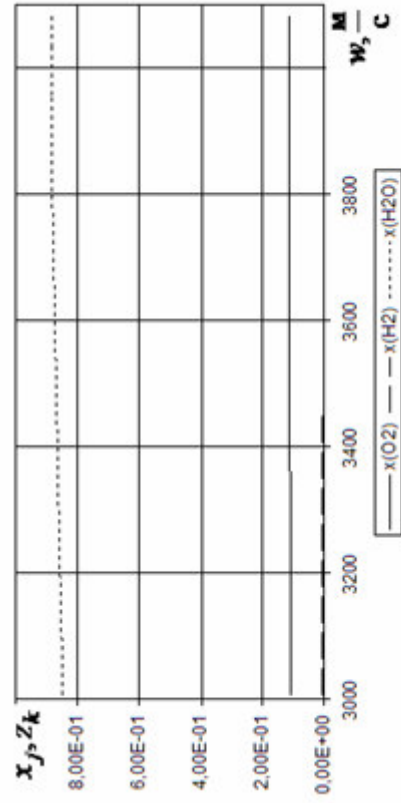


Рисунок 152 – Зависимость x_j, z_k от w_a ; $j \in B_{(g)}$; $k \in B_{(c)}$; топливо $O_2 + H_2$, $K_m = 10$, $P_0 = 20$ МПа

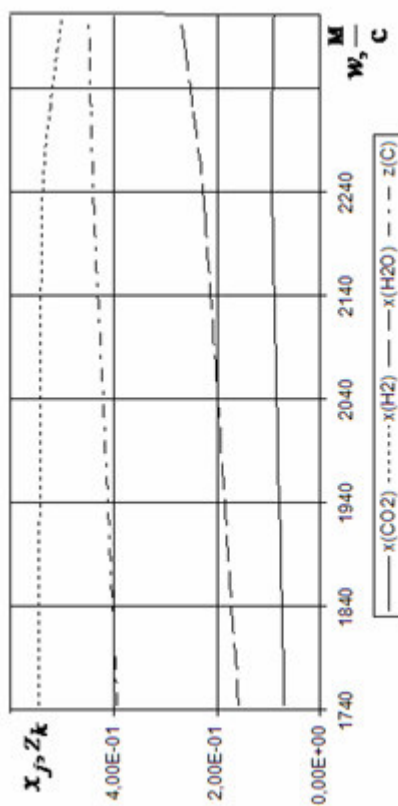


Рисунок 153 – Зависимость x_j, z_k от w_a ; $j \in B_{(g)}$; $k \in B_{(c)}$; топливо O2 + PГ - 1, $K_m = 0,5$, $P_0 = 4$ МПа

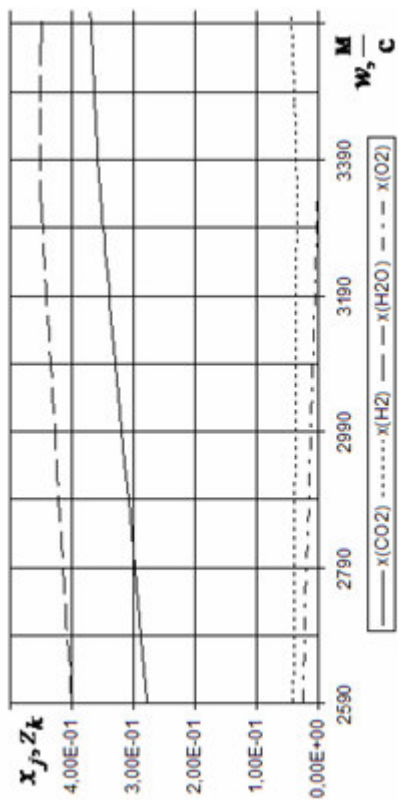


Рисунок 154 – Зависимость x_j, z_k от w_a ; $j \in B_{(g)}$; $k \in B_{(c)}$; топливо O2 + PГ - 1, $K_m = 3$, $P_0 = 4$ МПа

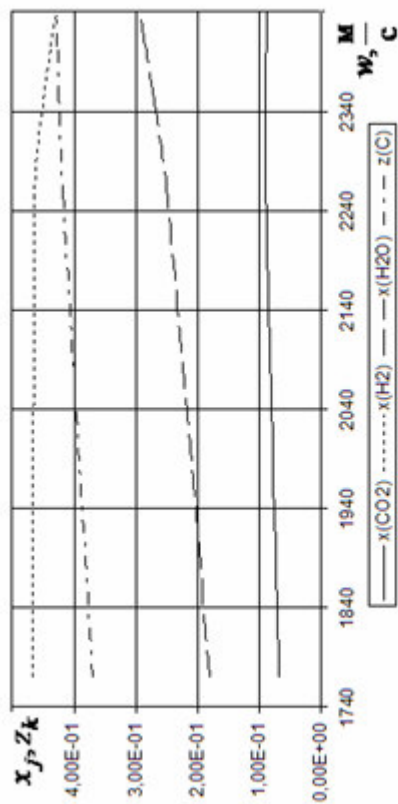


Рисунок 155 – Зависимость x_j, z_k от w_a ; $j \in B_{(g)}$; $k \in B_{(c)}$; топливо O2 + PГ - 1, $K_m = 0,5$, $P_0 = 20$ МПа

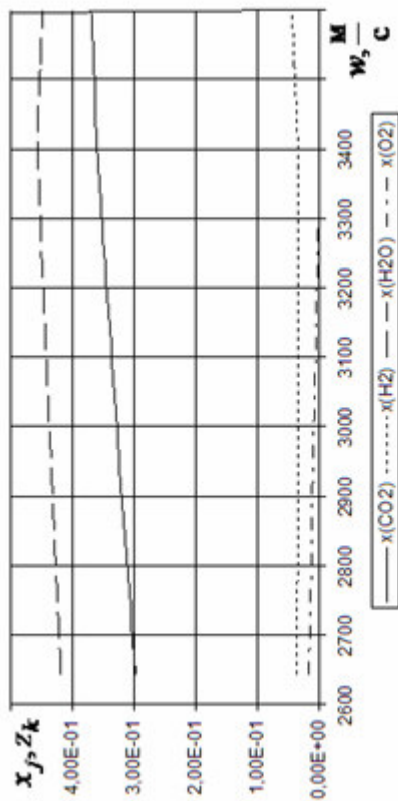


Рисунок 156 – Зависимость x_j, z_k от w_a ; $j \in B_{(g)}$; $k \in B_{(c)}$; топливо O2 + PГ - 1, $K_m = 3$, $P_0 = 20$ МПа

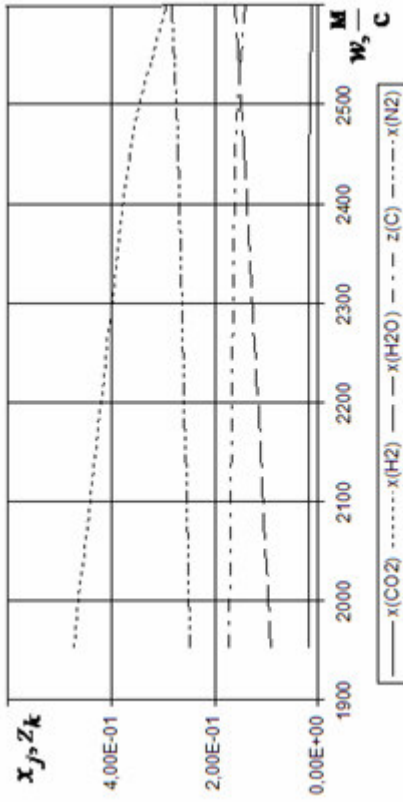


Рисунок 157 – Зависимость x_j, z_k от $w_a; j \in B_{(g)}$; $k \in B_{(c)}$; топливо АТ + НДМГ; $K_m = 0,3$; $p_0 = 4$ МПа

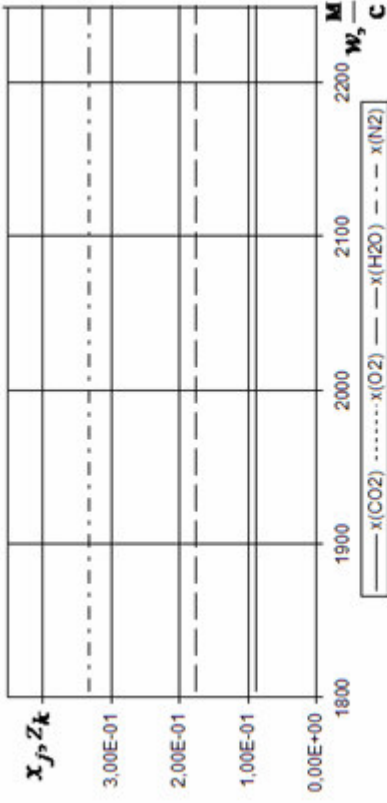


Рисунок 158 – Зависимость x_j, z_k от $w_a; j \in B_{(g)}$; $k \in B_{(c)}$; топливо АТ + НДМГ; $K_m = 10$; $p_0 = 4$ МПа

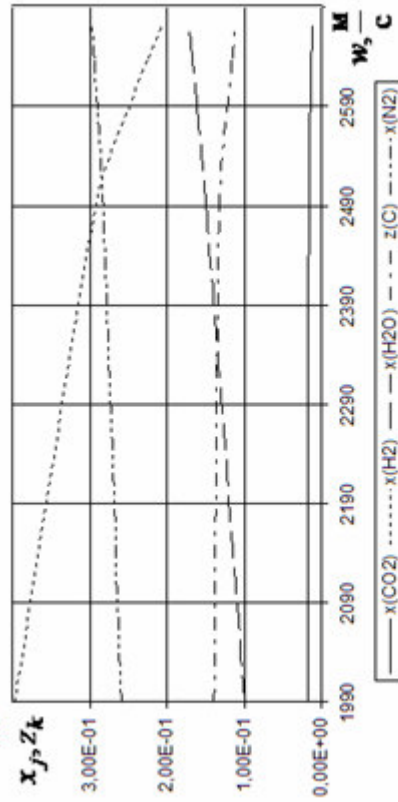


Рисунок 159 – Зависимость x_j, z_k от $w_a; j \in B_{(g)}$; $k \in B_{(c)}$; топливо АТ + НДМГ; $K_m = 0,7$; $p_0 = 20$ МПа

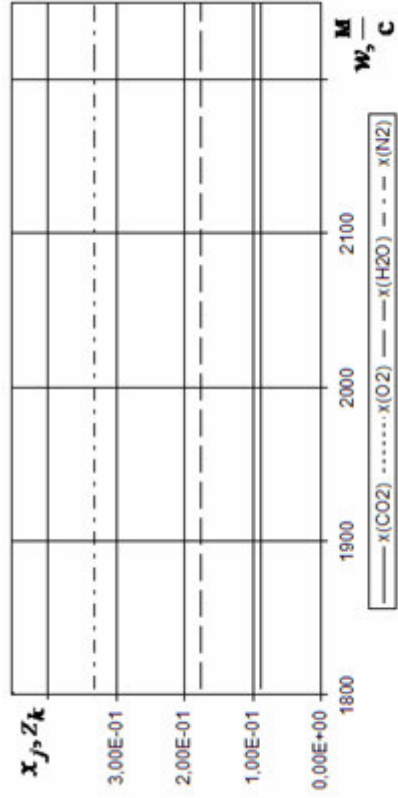


Рисунок 160 – Зависимость x_j, z_k от $w_a; j \in B_{(g)}$; $k \in B_{(c)}$; топливо АТ + НДМГ; $K_m = 10$; $p_0 = 20$ МПа

известным физико-химическим положениям.

На рисунках 161-168 отображены изменения относительных отклонений $|\delta_{\Phi}|$ параметров $\Phi \in \{T, I_{yn}, \beta\}$, где $\delta_{\Phi} = \frac{\Phi - \Phi^{(T)}}{\Phi}$ при условии: $\Phi^{(T)}$ вычислено по представляемой технологии, а Φ выбрано из

- работы [139] для топлива Н ($h = -1964 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$) и топлива

НЕС - 4016 ($h = -1888 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$), где

– $C_{23.498}H_{30.259}O_{34.190}N_{10.011}$ есть химическая формула для условной молекулы топлива Н,

– $C_{19.007}H_{25.686}O_{36.995}N_{10.988}$ есть химическая формула для условной молекулы топлива НЕС - 4016,

- работ [7, 137] для топлива $O_2 + B_5H_9$ ($h_{B_5H_9} = 729.7 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$) и топлива

$O_2 + 20\%B_5H_9$ ($i_{20\%B_5H_9} = -1413.3 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$), для топлива

Воздух + Этиловый спирт и топлива Воздух + Природный газ

($h_{\text{Природный газ}} = -4618.2 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$), где

– $C_{62.345}H_{247.75}O_{0.0916}$ есть химическая формула для условной молекулы компонента Природный газ,

– $B_{79.2128}H_{142.583}$ есть химическая формула для условной молекулы компонента B_5H_9 ,

– $B_{15.84256}H_{140.428}C_{57.21}$ химическая формула для условной молекулы компонента $20\%B_5H_9$.

Из рисунков также видно, что относительные отклонения для параметров не превышают

- для топлив Н и НЕС - 4016: по температуре T значения 0,2 %, по удельному импульсу в пустоте I_{yn} значения 0,1 %, по расходному

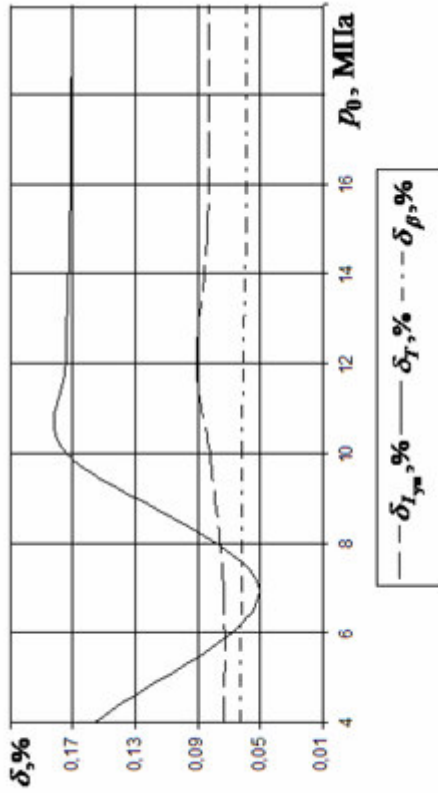


Рисунок 161 – Зависимости $\delta_{I_{yp}}$, δ_T и δ_{β} , % от p_0 ;
топливо Н, $p_a = 50$ кПа

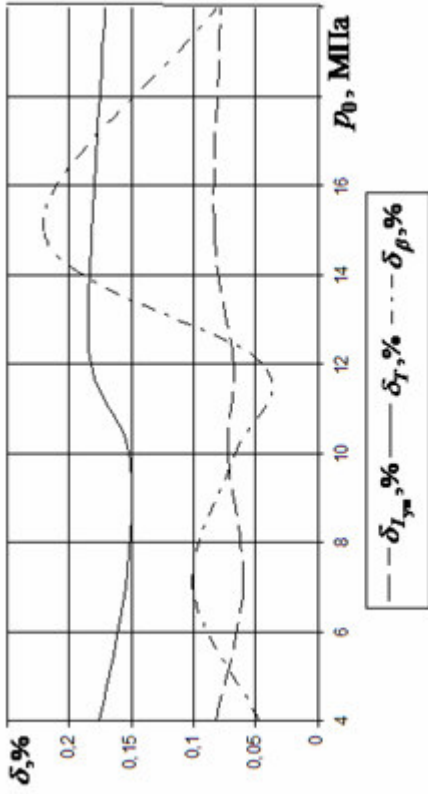


Рисунок 162 – Зависимости $\delta_{I_{yp}}$, δ_T и δ_{β} , % от p_0 ;
топливо HES - 4016, $p_a = 50$ кПа

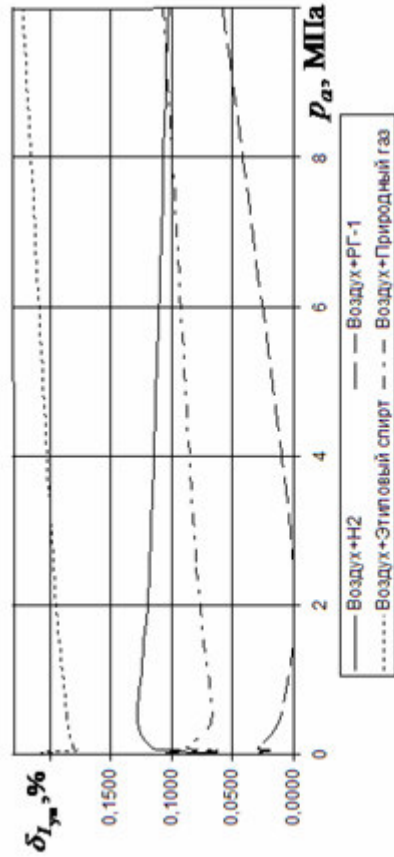


Рисунок 163 – Зависимость $\delta_{I_{yp}}$ от p_a , $p_0 = 50$ МПа;
 $\alpha_{ок} = 0,7$ для Воздух + Этиловый спирт,
 $\alpha_{ок} = 0,6$ для других топлив

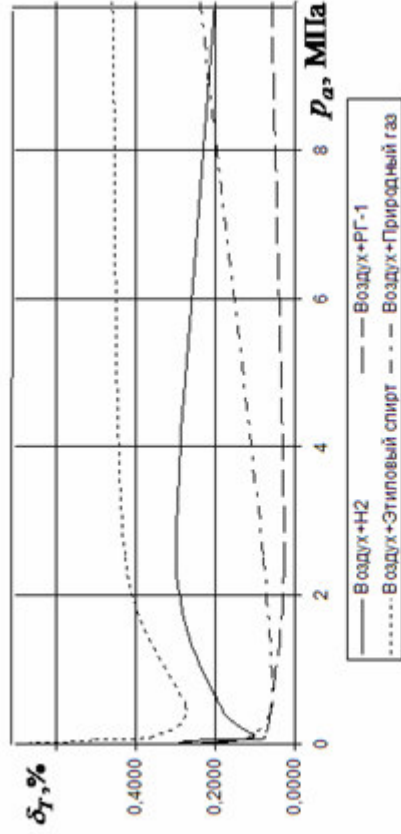


Рисунок 164 – Зависимость δ_T от p_a , $p_0 = 50$ МПа;
 $\alpha_{ок} = 0,7$ для Воздух + Этиловый спирт,
 $\alpha_{ок} = 0,6$ для других топлив

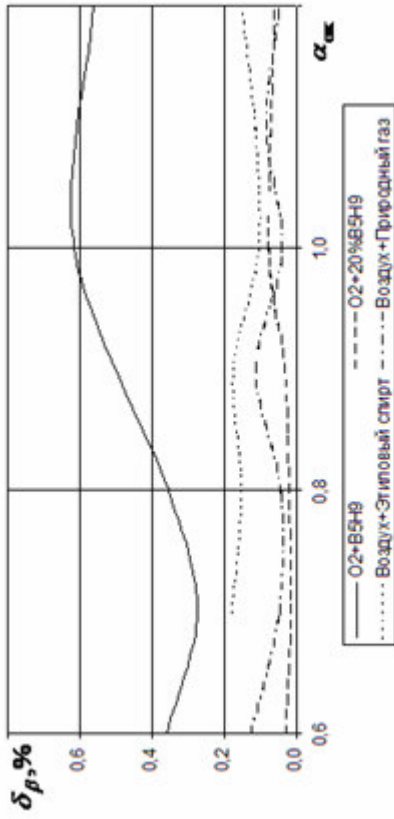


Рисунок 165 – Зависимость δ_β от $\alpha_{ок}$; $P_0 = 50$ МПа

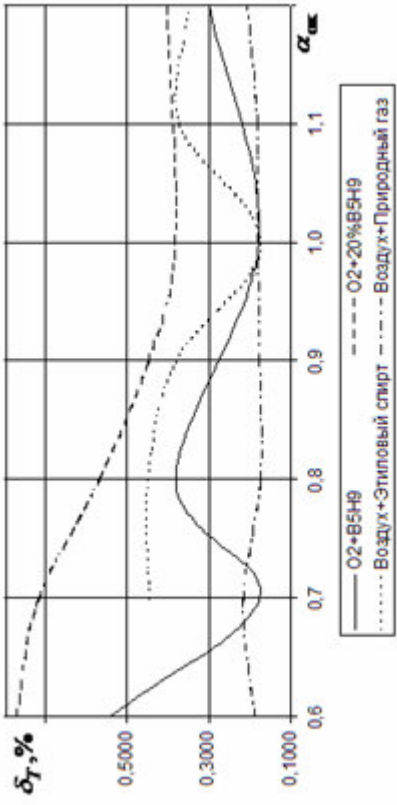


Рисунок 166 – Зависимость δ_γ от $\alpha_{ок}$; $P_0 = 50$ МПа

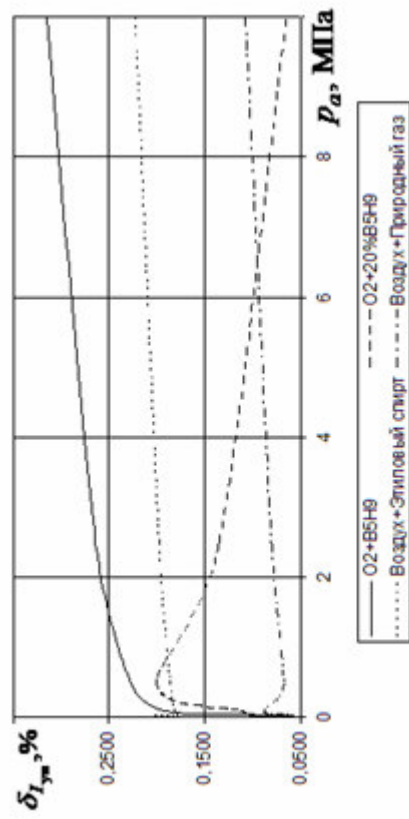


Рисунок 167 – Зависимость $\delta_{I_{уп}}$ от P_a ; $P_0 = 50$ МПа

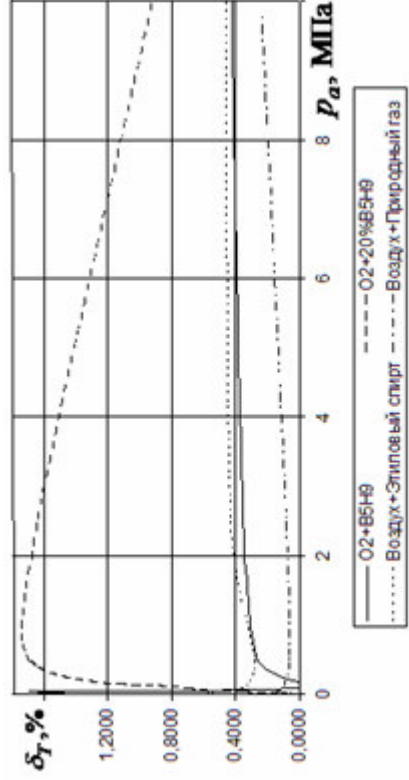


Рисунок 168 – Зависимость δ_γ от P_a ; $P_0 = 50$ МПа

комплексу β значения 0.3 %,

- для топлив O2 + B5H9, O2 + 20%B5H9, Воздух + Этиловый спирт, Воздух + Природный газ: по температуре T значения 0.78 %, по удельному импульсу в пустоте I_{yn} значения 0.32 %, по расходному комплексу β значения 0.62 %, то есть результаты расчетов совпадают с приемлемой точностью с известными признаваемыми справочными данными.

На рисунках 169-172 отображены результаты исследования изменения относительных отклонений $|\delta_\Phi|$ параметров $\Phi \in \{T, I_{yn}\}$, где Φ представляет значения, выбранные из работы [9] для топлив O2_2 + Al ($h_{O2_2} = -402.9 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$,

$h_{Al} = 0 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$), O2_2 + Be ($h_{Be} = 0 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$), где Al_{37.062} есть химическая формула условной молекулы компонента Al, Be_{110.96} есть химическая формула условной молекулы компонента Be. Как следует из рисунков, $|\delta_{I_{yn}}| \leq 0,68\%$ при $p_0 = 500 \text{кПа}$, $|\delta_{I_{yn}}| \leq 1,87\%$ при $p_0 = 10 \text{МПа}$ и $|\delta_{T_a}| \leq 0,9\%$ для любого значения p_0 . То есть, включение в состав топлива металлов обуславливает повышение относительных отклонений, что, с одной стороны, связано с увеличением нормы обратной матрицы $\left\| \left[\overset{=}{V}^{(22)} \left(\overset{-}{\sigma}^{(0)} \right) \right]^{-1} \right\|_m$, а, с другой стороны, справочные данные основаны на вычислениях по методу “больших молекул”.

обратной матрицы $\left\| \left[\overset{=}{V}^{(22)} \left(\overset{-}{\sigma}^{(0)} \right) \right]^{-1} \right\|_m$, а, с другой стороны, справочные данные основаны на вычислениях по методу “больших молекул”.

обратной матрицы $\left\| \left[\overset{=}{V}^{(22)} \left(\overset{-}{\sigma}^{(0)} \right) \right]^{-1} \right\|_m$, а, с другой стороны, справочные данные основаны на вычислениях по методу “больших молекул”.

основаны на вычислениях по методу “больших молекул”.

3.2. При учете уравнения состояния реального газа

Полученные ранее положительные результаты, а также известные данные о

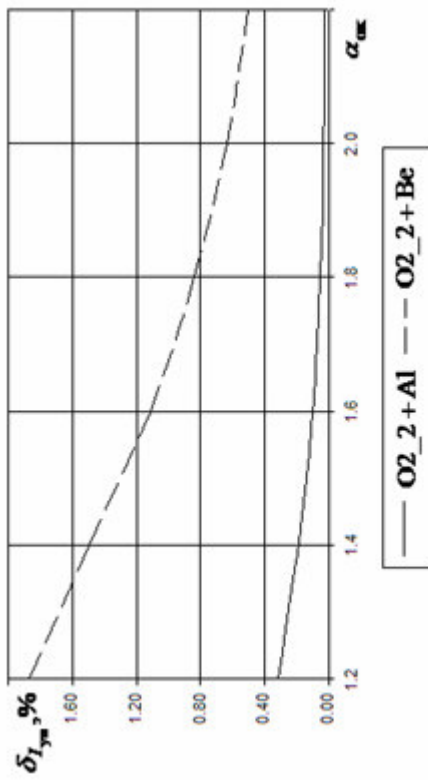


Рисунок 169 – Зависимость $\delta_{I_{уп}}$ от $\alpha_{ок}$;

$P_0 = 10 \text{ МПа}$, $\varepsilon_\alpha = 1000$

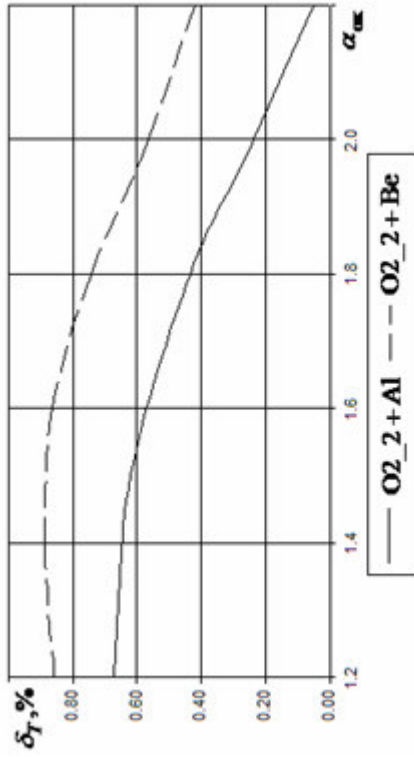


Рисунок 170 – Зависимость δ_T от $\alpha_{ок}$;

$P_0 = 10 \text{ МПа}$, $\varepsilon_\alpha = 1000$

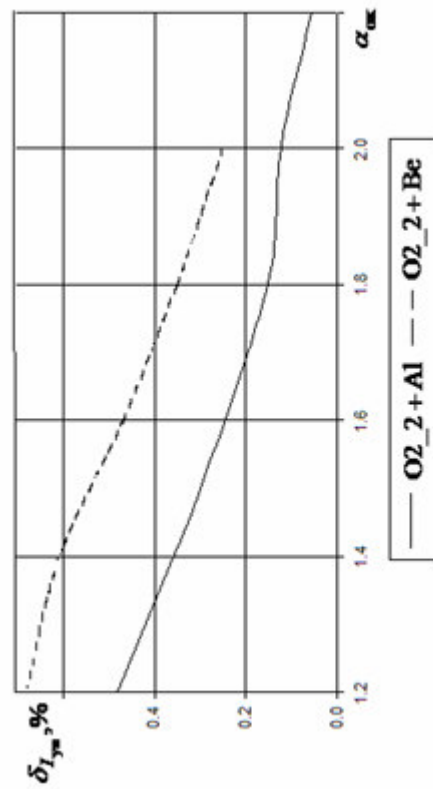


Рисунок 171 – Зависимость $\delta_{I_{уп}}$ от $\alpha_{ок}$;

$P_0 = 500 \text{ кПа}$, $\varepsilon_\alpha = 1000$

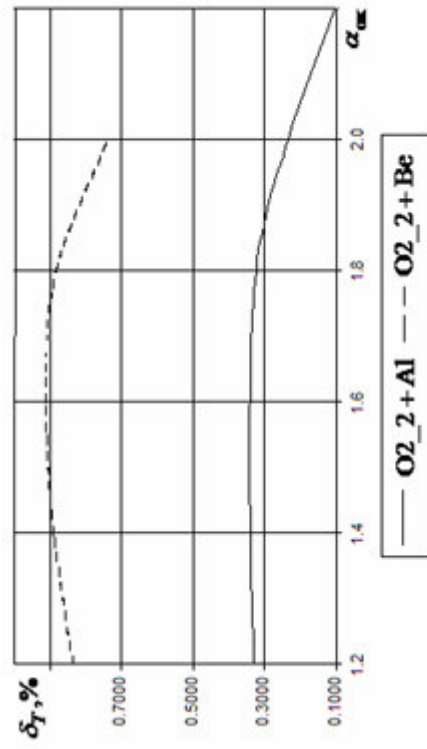


Рисунок 172 – Зависимость δ_T от $\alpha_{ок}$;

$P_0 = 500 \text{ кПа}$, $\varepsilon_\alpha = 1000$

возможной технологии расчетов [5] позволили определить, что расчет параметров термодинамической системы в сечениях сопла камеры ЖРД при учете уравнения состояния реального газа рационально производить по схеме:

- вычисления при учете уравнения состояния идеального газа,
- вычисления при учете уравнения состояния реального газа с использованием результирующих данных, полученных для модели идеального газа,

учитывая, что

- формулы расчета газодинамических и энергетических параметров и их производных сохраняют свою силу,
- расчет характеристик термодинамических систем в некотором сечении сопла основывается на применении одного и того же уравнения.

На рисунках 173-174 представлены отклонения $\delta_{\Phi}^{(III)}$, где $\delta_{\Phi}^{(III)} = 100 \frac{\Phi^{(III)} - \Phi}{\Phi^{(III)}}$, %, где $\Phi^{(III)}$ выбирается из [153], а значение Φ есть результат применения разработанной технологии при учете уравнения состояния реального газа, в функции \bar{F}_a . На рисунках 175-176 приведены отклонения δ_{Φ} , где $\delta_{\Phi} = 100 \frac{\Phi^{(III)} - \Phi^{(I)}}{\Phi^{(III)}}$, % при определении: $\Phi^{(I)}$ есть результат применения разработанной технологии при учете уравнения состояния идеального газа. Из сравнения рисунков следует, что при условии $4 \text{ МПа} \leq p_0 \leq 10 \text{ МПа}$ в большинстве случаев справедливо неравенство $|\delta_{\Phi}^{(III)}| \ll |\delta_{\Phi}|$, то есть значения давления и температуры в выходном сечении достаточно близки к соответствующим значениям давления и температуры, представленным в признанной справочной работе [153].

На рисунках 177-188 представлены значения параметров из множества

$$\{w, n, I_{\text{уп}}, M, c_v, \beta_T p\} \text{ и их относительных отклонений } \delta_{\Phi} = 100 \frac{\Phi^{(I)} - \Phi}{\Phi^{(I)}}, \%$$

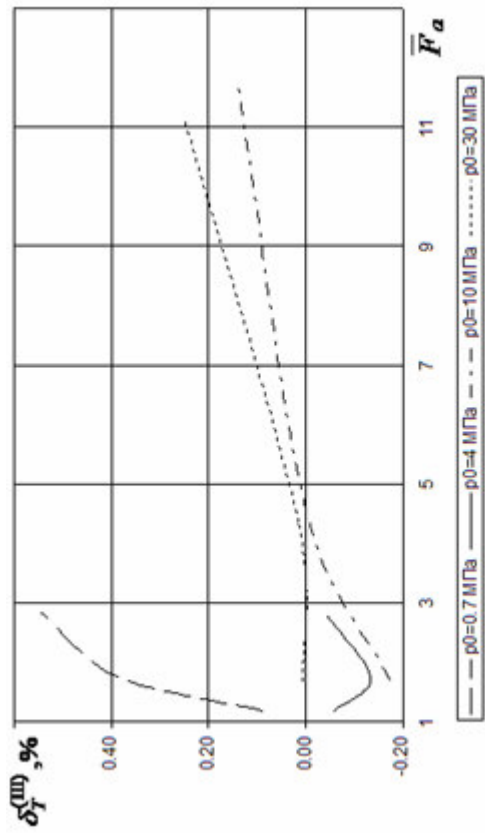


Рисунок 173 – Зависимость $\delta_T^{(III)}$ от \bar{F}_a , $T_0 = 1300$ К;
ТОПЛИВО: Воздух

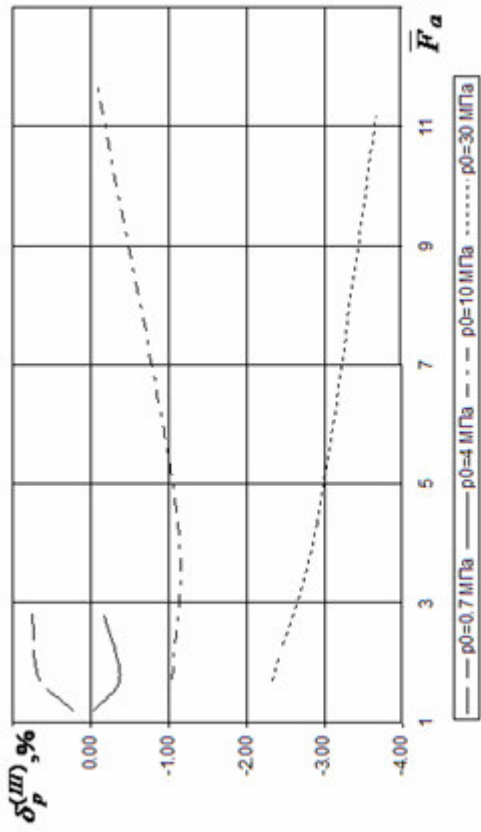


Рисунок 174 – Зависимость $\delta_p^{(III)}$ от \bar{F}_a , $T_0 = 1300$ К;
ТОПЛИВО: Воздух

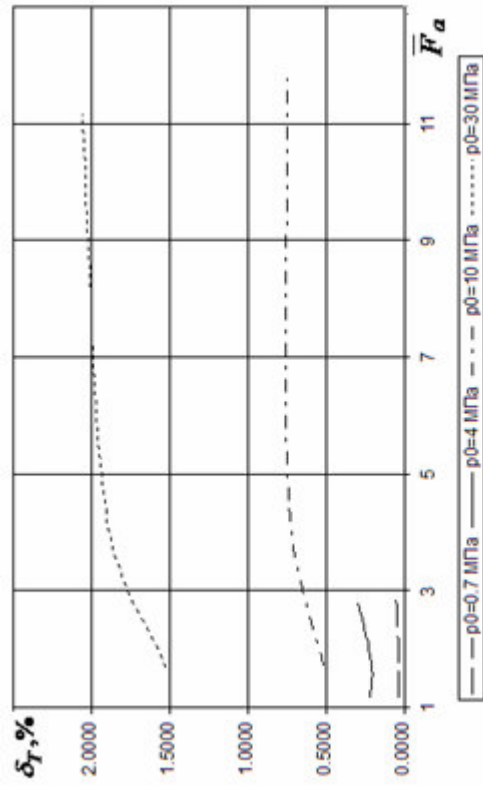


Рисунок 175 – Зависимость δ_T от \bar{F}_a , $T_0 = 1300$ К;
ТОПЛИВО: Воздух

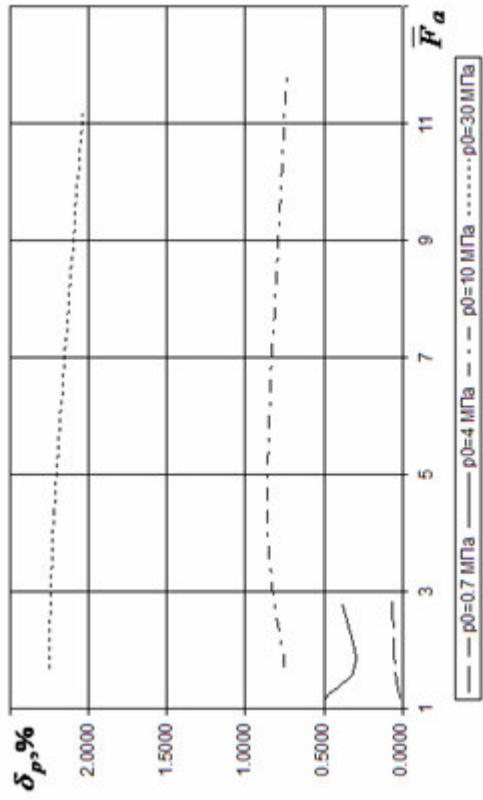


Рисунок 176 – Зависимость δ_p от \bar{F}_a , $T_0 = 1300$ К;
ТОПЛИВО: Воздух

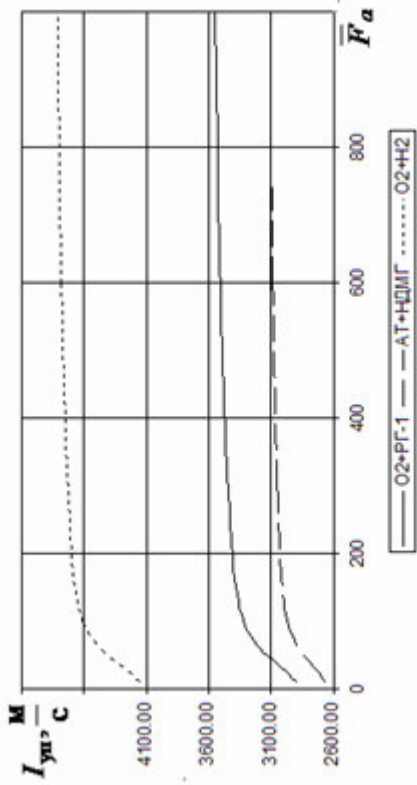


Рисунок 178 – Зависимость $I_{уп}$ от \bar{F}_a ,
 $p_0 = 30$ МПа, $K_m = 5$

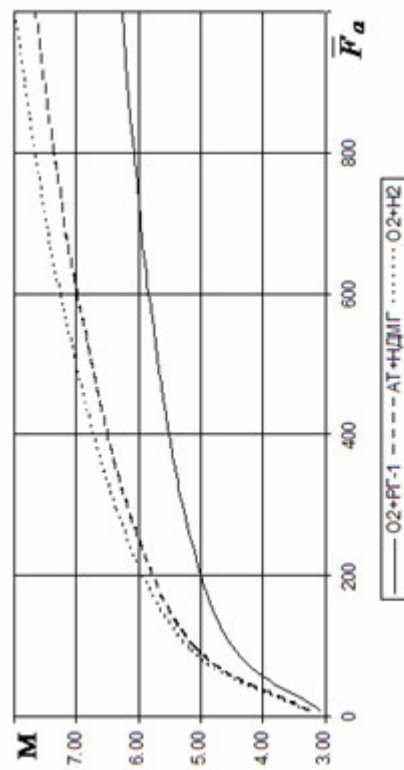


Рисунок 180 – Зависимость M от \bar{F}_a ,
 $p_0 = 30$ МПа, $K_m = 5$

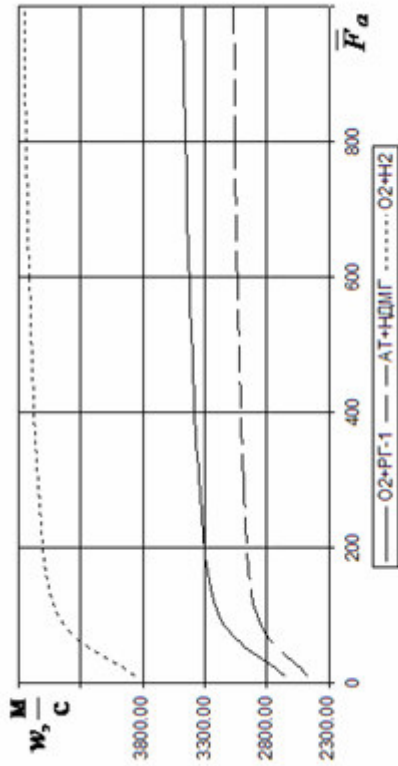


Рисунок 177 – Зависимость w от \bar{F}_a ,
 $p_0 = 30$ МПа, $K_m = 5$

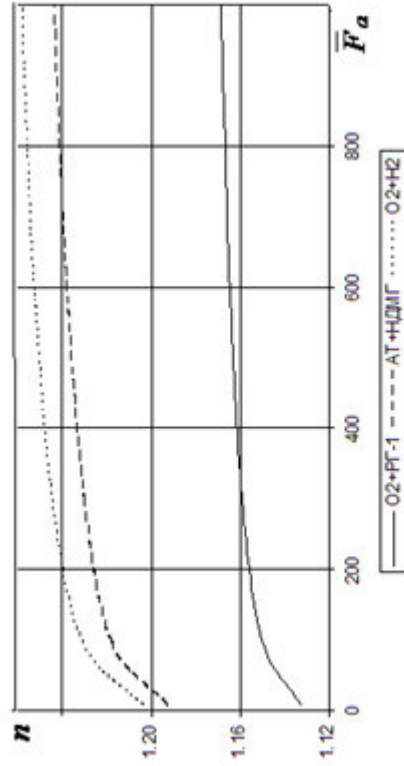


Рисунок 179 – Зависимость n от \bar{F}_a ,
 $p_0 = 30$ МПа, $K_m = 5$

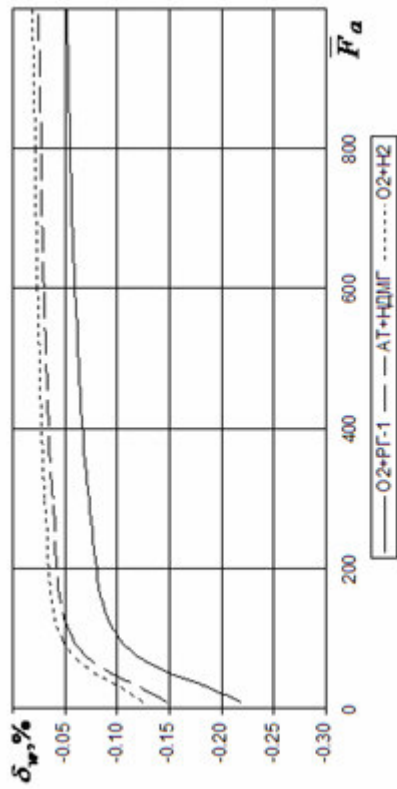


Рисунок 181 – Зависимость δ_w от \bar{F}_a ,
 $p_0 = 30$ МПа, $K_m = 5$

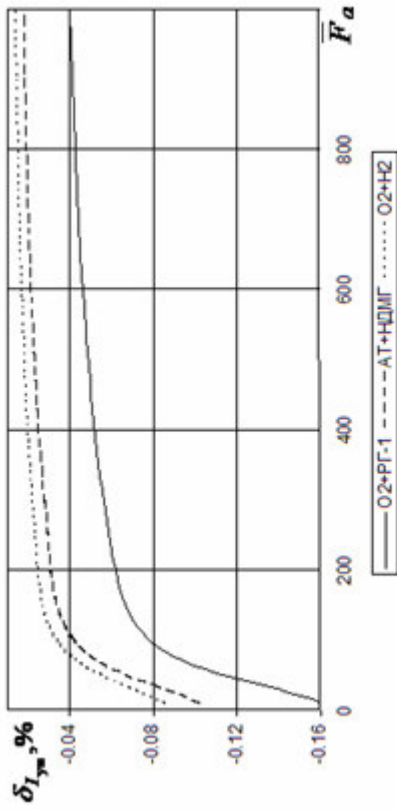


Рисунок 182 – Зависимость $\delta_{I_{up}}$ от \bar{F}_a ,
 $p_0 = 30$ МПа, $K_m = 5$

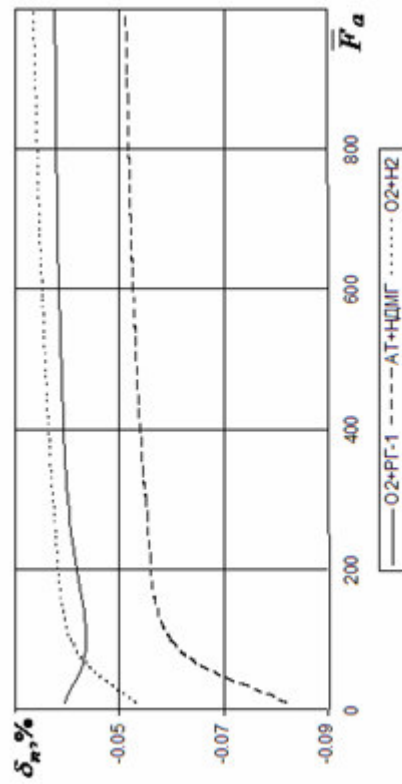


Рисунок 183 – Зависимость δ_n от \bar{F}_a ,
 $p_0 = 30$ МПа, $K_m = 5$

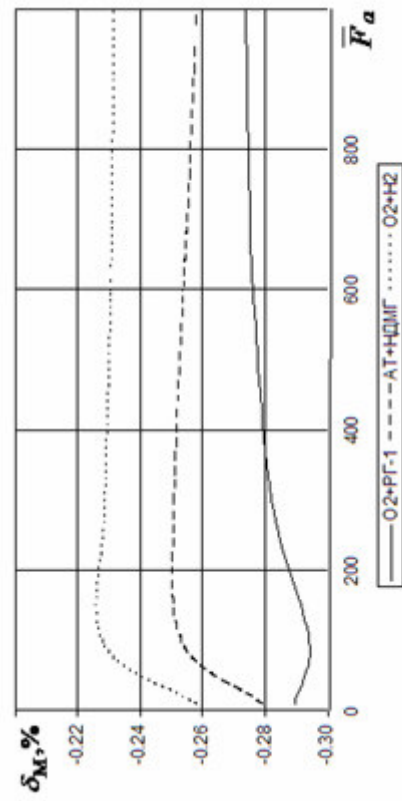


Рисунок 184 – Зависимость δ_M от \bar{F}_a ,
 $p_0 = 30$ МПа, $K_m = 5$

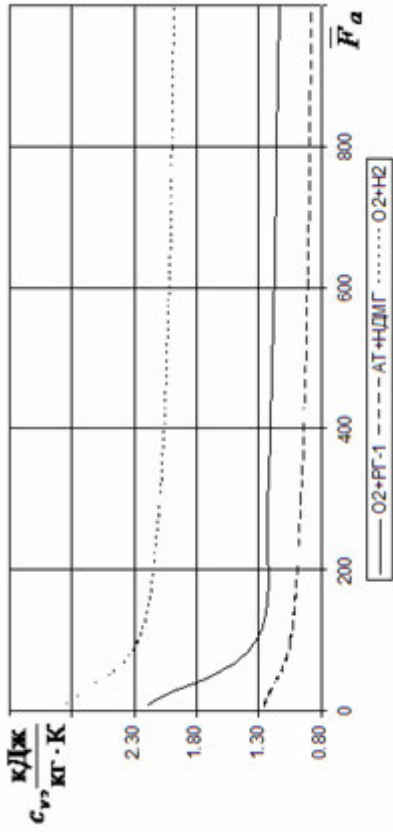


Рисунок 185 – Зависимость c_v от \bar{F}_a ,
 $p_0 = 30$ МПа, $K_m = 1$

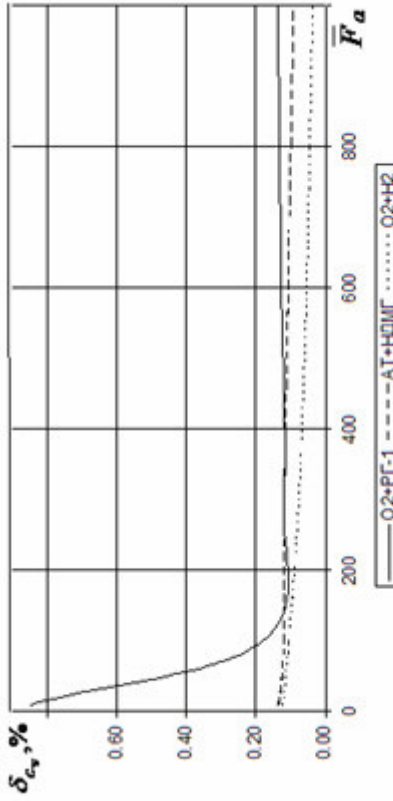


Рисунок 186 – Зависимость δ_{c_v} от \bar{F}_a ,
 $p_0 = 30$ МПа, $K_m = 1$

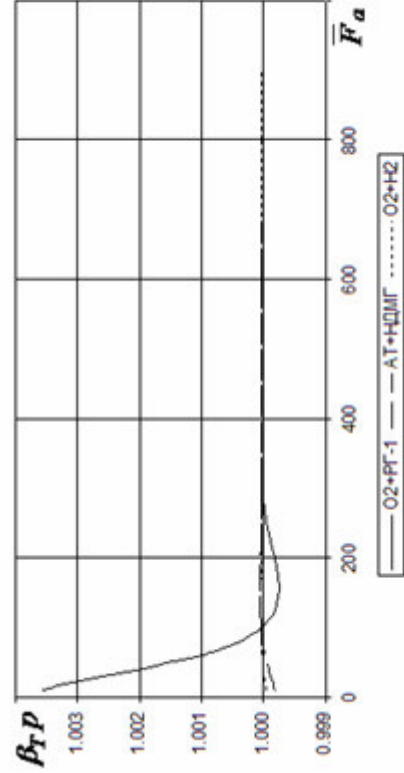


Рисунок 187 – Зависимость β_{Tp} от \bar{F}_a ,
 $p_0 = 30$ МПа, $K_m = 1$



Рисунок 188 – Зависимость $\delta_{\beta_{Tp}}$ от \bar{F}_a ,
 $p_0 = 30$ МПа, $K_m = 1$

Как показали результаты вычислений, справедливы неравенства

$$-0,22\% \leq \delta_w \leq -0,2\%, \quad -0,16\% \leq \delta_{I_{уп}} \leq 0,01\%, \quad -0,29\% \leq \delta_M \leq -0,23\%,$$

$$-0,004\% \leq \delta_{\beta_{TP}} \leq 0,05\%, \quad 0,04\% \leq \delta_{c_v} \leq 0,85\%, \quad -0,08\% \leq \delta_h \leq -0,03\%,$$

что подтверждается графиками рисунков. На рисунках 189-190 отображены графики относительных отклонений мольных долей веществ для варианта учета уравнения состояния реального газа. Как видно из графиков, относительные отклонения удовлетворяют двойному неравенству $-0,26\% \leq \delta_w \leq 0,27\%$. Таким образом, результаты расчетов удовлетворяют известному положению работы [25] о незначительности отклонений.

Анализ представленных графиков относительных отклонений также приводит к выводу - наибольшие значения относительных отклонений характерны для малых значений относительной площади, то есть получаемые данные согласуются с известными физико-химическим положениями о свойствах процессов вблизи минимального сечения сопла.

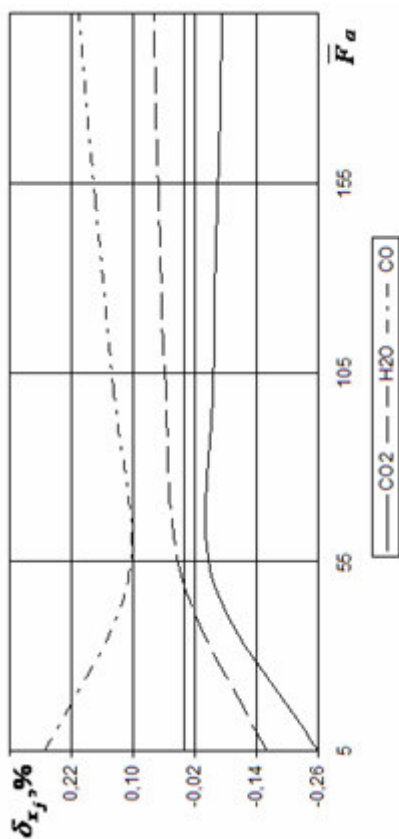


Рисунок 189 – Зависимость δ_{x_j} от F_a ; $j \in B_{(g)}$;
топливо O2 + PG-1, $K_m = 3$, $p_0 = 30$ МПа



Рисунок 190 – Зависимость δ_{x_j} от F_a ; $j \in B_{(g)}$;
топливо AT + HDMG, $K_m = 3$, $p_0 = 30$ МПа

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Обоснована актуальность разработки программно-информационных систем термодинамического расчета на основе применения вариационных принципов механики.
2. На основе анализа известных положений теории ракетных двигателей и химической термодинамики впервые сформулированы фундаментальные основы математических моделей расчета параметров равновесных состояний продуктов сгорания в камере жидкостного ракетного двигателя, в наиболее полной мере соответствующих известным положениям термодинамики и основанные на применении вариационных принципов механики.
3. На основе математического и функционального анализа математических моделей многокомпонентных смесей равновесно реагирующих веществ впервые сформулированы критерии разрешимости задач, оценки сходимости решения и адекватности результатов расчетов исходным положениям.
4. Впервые сформулированы математические методы расчета термодинамических и теплофизических свойств многокомпонентных смесей равновесно реагирующих веществ, обеспечивающие решение экстремальных задач с использованием вариационных принципов механики с существенно более высокими скоростями вычислений и надежностью результатов расчетов. При этом впервые сформулировано положение о взаимосвязи математических моделей и математических методов решений, когда, с одной стороны, фундаментальные основы математических моделей представляются наиболее сжатым и непротиворечивым набором утверждений, а, с другой стороны, корректно выбранные математические

методы обеспечивают удовлетворение оставшихся неохваченными в постановках решаемых экстремальных задач положений.

5. Применение разработанных программно-информационных систем, по которым получены Свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ, для решения задач термодинамического расчета свойств многокомпонентных смесей равновесно реагирующих веществ в камерах сгорания и соплах ЖРД определило целесообразность рекомендации разработанных технологий к применению для исследования параметров продуктов сгорания для достаточно обширной области значений давлений и температур. Результаты исследований внедрены в практику работы ряда ведущих предприятий ракетно-космической отрасли.

Полученные результаты представляются фундаментом перехода на функциональный уровень термодинамического исследования параметров процессов течения в сопле камеры жидкостного ракетного двигателя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айзерман М.А. Классическая механика: учебное пособие / М.А. Айзерман. – 3-е изд. – М.: Изд-во физ.-мат. лит., 2005. – 380 с.
2. Алемасов В.Е. О наследственных погрешностях аппроксимации термодинамических свойств индивидуальных веществ / В.Е. Алемасов, А.Ф. Дрегалин, Р.Р. Назырова // Теплофизика высоких температур. – 1990. – Т. 28, № 4. – С. 805-807.
3. Алемасов В.Е. Теория ракетных двигателей: учебник / В.Е. Алемасов, А.П. Тишин, А.Ф. Дрегалин; под ред. В.П. Глушко. – М.: Машиностроение, 1989. – 464 с.
4. Алемасов В.Е. Термодинамика высокотемпературных процессов: физические, математические и программные основы оценки / В.Е. Алемасов, А.Ф. Дрегалин, Р.Р. Назырова // Известия АН. Энергетика. – 1998. – № 3. – С. 7-24.
5. Алемасов В.Е. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: справочник в 10 т. / В.Е. Алемасов, А.Ф. Дрегалин, А.П. Тишин [и др.]; под ред. В.П.Глушко. – М.: ВИНТИ, 1971. – Т. 1: Методы расчета.– 266 с.
6. Алемасов В.Е. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: справочник в 10 т. / В.Е. Алемасов, А.Ф. Дрегалин, А.П. Тишин [и др.]; под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1972. – Т. 2: Топлива на основе кислорода. Методы расчета. – 489 с.
7. Алемасов В.Е. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: справочник в 10 т. / В.Е. Алемасов, А.Ф. Дрегалин, А.П. Тишин [и др.]; под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1973. – Т. 3: Топлива на основе

- кислорода и воздуха. – 624 с.
8. Алемасов В.Е. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: справочник в 10 т. / В.Е. Алемасов, А.Ф. Дрегалин, А.П. Тишин [и др.]; под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1973. – Т.4: Топлива на основе кислорода и воздуха. – 528 с.
 9. Алемасов В.Е. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: справочник в 10 т. / В.Е. Алемасов, А.Ф. Дрегалин, А.П. Тишин [и др.]; под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1980. – Т. 10, ч. 1: Применяемые исследуемые и возможные топлива. Исходные данные. Двухкомпонентные топливные композиции. – 380 с.
 10. Андреева Е.А. Вариационное исчисление и методы оптимизации: учебное пособие / Е.А. Андреева, В.М. Цирулева. – М.: Высшая школа, 2006. – 584 с.
 11. Арутюнов А.В. Об оценках решений систем выпуклых неравенств / А.В. Арутюнов, С.Е. Жуковский // Журнал вычислительной математики и математической физики. – 2015. – Т. 55, № 9. – С. 1486-1492.
 12. Архипова Н.И. Метод нестационарных уравнений в расчете равновесия сложной химической системы / Н.И. Архипова, А.И. Шапкин // Геохимия. – 1988. – № 7. – С. 1053-1057
 13. Барсов А.С. Что такое линейное программирование / А.С. Барсов. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1959. – 104 с.
 14. Белов Г.В. Моделирование равновесных состояний многокомпонентных гетерогенных систем и информационное обеспечение термодинамических расчетов: дисс. ... д-ра техн. наук / Г.В. Белов. – М. – 2006. – 265 с.
 15. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы / Г.В. Белов. – М.: Научный мир, 2002. – 184 с.
 16. Бербек А.М. Проект ракетного двигателя, работающего на порошковом металлическом горючем и воде в качестве окислителя / А.М. Бербек, В.И. Малинин // Космонавтика и ракетостроение. – 2010. – Т. 58, № 1. – С.146-152.

17. Бродянский В.М. Классическая термодинамика на рубеже XXI века: состояние и перспективы / В.М.Бродянский // Известия АН. Энергетика. – 2001. – № 5. – С. 17-43.
18. Буров А.А. О дифференциально-алгебраических уравнениях Лагранжа / А.А. Буров, И.И. Косенко // Прикладная математика и механика. – 2014. – Т. 78, № 6. – С. 818-832.
19. Ван дер Варден Б.Л. Алгебра: пер. с нем. / Б.Л. Ван дер Варден; под ред. Ю.И.Мерзлякова. – 2-е изд. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1979. – 624с.
20. Васильев Ф.П. Численные методы решения экстремальных задач / Ф.П. Васильев. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. – 552 с.
21. Верещака Л.П. Результаты расчетов потерь из-за рассеяния в сверхзвуковых реактивных соплах / Л.П. Верещака, Л.Е. Стернин // Труды НПО Энергомаш им. В.П.Глушко. – 2004. – Т. 22. – С. 15-21.
22. Викулов А.Г. Вариационный метод идентификации математических моделей со сосредоточенными параметрами / А.Г. Викулов, А.В. Ненарокомов // Тепловые процессы в технике. – 2016. – № 5. – С. 214-226.
23. Викулов А.Г. Экстремальный метод идентификации тепловых математических моделей с сосредоточенными параметрами / А.Г. Викулов, А.В. Ненарокомов // Тепловые процессы в технике. – 2015. – № 7. – С. 307-317.
24. Внутренняя баллистика РДТТ / РАН; А.В.Алиев [и др.]; под ред. А.М. Липанова, Ю.М. Милехина. – М: Машиностроение, 2007. – 504 с.
25. Вукалович М.П. Техническая термодинамика / М.П. Вукалович, И.И. Новиков – М., Энергия, 1968. – 496 с.
26. Гиббс Дж. Термодинамика. Статистическая механика / Дж. Гиббс – М.: Наука, 1982. – 584 с.
27. Гидаспов В.Ю. Численное моделирование химически неравновесного течения в сопле жидкостного ракетного двигателя / В.Ю. Гидаспов // Вестник Московского авиационного института. – 2013. – Т. 20, № 2. – С. 90-97.

28. Горбань А.Н. Термодинамические равновесия и экстремумы. Анализ областей достижимости равновесий в физико-химических и технических системах / А.Н. Горбань, Б.М. Каганович, С.П. Филиппов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 296 с.
29. Горбань А.Н. Обход равновесия: уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ / А.Н. Горбань; отв. ред. Г.С. Яблонский. – Новосибирск: Наука. Сибирское отд. АН СССР. – 1986. – 320 с.
30. Горнов А.Ю. Численные методы решения прикладных задач оптимального управления / А.Ю. Горнов, А.И. Тятюшкин, Е.А. Финкельштейн // Журнал вычислительной математики и математической физики. – 2013. – Т. 53, №2. – С. 2014-2028.
31. Гухман А.А. Об основаниях термодинамики / А.А. Гухман. – М.: Изд-во ЛКИ, 2010. – 384 с.
32. Данциг Г. Линейное программирование и его обобщения / Г. Данциг. – М.: Прогресс, 1966. – 465 с.
33. Демидович Б.П. Основы вычислительной математики / Б.П. Демидович, И.А. Марон. – М.: Наука, 1966. – 664 с.
34. Демская И.А. Методика определения новых составов альтернативных топлив / И.А. Демская, В.В. Разносчиков // Вестник Московского авиационного института, 2012. – Т. 19, № 5. – С. 72-80.
35. Демьянов В.В. Недифференцируемая оптимизация / В.В. Демьянов, Л.В. Васильев. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1981. – 384 с.
36. Дорофеев А.А. Основы теории тепловых ракетных двигателей. Теория, расчет и проектирование: учебник / А.А. Дорофеев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2010. – 463 с.
37. Дорофеев А.А. Особенности расчета состава и температуры продуктов сгорания переобогащенного кислород-метанового топлива / А.А. Дорофеев, О.А. Ягодников, К.О. Чертков // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. – 2015. – № 10. – С. 84-94.

38. Дорофеев А.А. Расчет состава и свойств газофазных продуктов сгорания топлива в скоростной камере / А.А. Дорофеев, С.М. Розинский // Известия вузов. Машиностроение. – 2003. – № 4. – С. 49-52.
39. Дерр В.Я. Функциональный анализ: лекции и упражнения: учебное пособие / В.Я. Дерр . – М.: КНОРУС, 2013. – 464 с.
40. Дрегалин А.Ф. И вновь о нулевом приближении при расчете равновесного состава / А.Ф. Дрегалин, Р.Р. Назырова // Известия вузов. Авиационная техника. – 1994. – № 2. – С. 57-62.
41. Дрегалин А.Ф. Искусственный интеллект в термодинамических исследованиях / А.Ф. Дрегалин, Р.Р. Назырова // Проблемы ракетной и космической техники. – М., 1994. – С. 86-90. – (Тр. XXVII чтений К.Э.Циолковского)
42. Дрегалин А.Ф. Моделирование изменения химического состава при течении/ А.Ф. Дрегалин, Р.Р. Назырова // Тепловые процессы в двигателях и энергоустановках летательных аппаратов. – Казань: КАИ, 1984. – С. 3-7.
43. Дрегалин А.Ф. О расчете равновесных составов ступенчатым методом / А.Ф. Дрегалин, Р.Р. Назырова // Известия вузов. Авиационная техника. – 1990. – № 4. – С. 82-84.
44. Дрегалин А.Ф. О введении элементов искусственного интеллекта в теплоэнергетику / А.Ф. Дрегалин, Р.Р. Назырова // Известия вузов. Авиационная техника. – 1993. – № 4. – С. 90-94.
45. Дрегалин А.Ф. Термодинамическая оценка отсутствия теплообмена между фазами для двухфазных течений / А.Ф. Дрегалин, Р.Р. Назырова // Известия вузов. Авиационная техника. – 1986. – № 3. – С. 60-61.
46. Дрегалин А.Ф. Об атомарном базисе термодинамических расчетов / А.Ф. Дрегалин, Р.Р. Назырова, О.А. Автономова // Теплофизика высоких температур. – 1988. Т. 26, № 3. – С. 472-477.
47. Дрегалин А.Ф. О нулевом приближении при расчете равновесного состава / А.Ф. Дрегалин, Р.Р. Назырова, О.А. Автономова // Известия вузов.

- Авиационная техника. – 1988. – № 3. – С. 87-89.
48. Дрегалин А.Ф. Общие методы теории высокотемпературных процессов в тепловых двигателях / А.Ф. Дрегалин, А.С. Черенков. – М.: Янус-К, 1997. – 328 с.
49. Дятлаф А.А. Курс физики: учебное пособие / А.А. Дятлаф, Б.М. Яворский. – 4-е изд., испр. – М.: Издательский центр Академия, 2003. – 720 с.
50. Евсеев А.М. Математическое моделирование химических равновесий / А.М. Евсеев, Л.С. Николаева. – М.: Изд-во Московского университета, 1988. – 192с.
51. Еремин И.И. Введение в теорию линейного и выпуклого программирования / И.И. Еремин, Н.Н. Астафьев. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1976. – 192с.
52. Жаринов В.В. Законы сохранения, дифференциальные тождества и связи уравнений в частных производных / В.В. Жаринов // Теоретическая и математическая физика. – 2015. – Т. 185, № 2. – С. 227-251.
53. Жиглявский А.А. Методы поиска глобального экстремума / А.А. Жиглявский, А.Г. Жилинскас. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1991. – 348 с.
54. Жидкостный ракетный двигатель малой тяги на топливе газообразный кислород и газообразный метан / Ю.С. Коватова, А.Г. Воробьев, И.Н. Боровик [и др.] // Вестник Московского авиационного института. – 2011. – Т.18, № 3. – С. 45-54.
55. Заботин Я.И. Лекции по линейному программированию / Я.И. Заботин. – Казань: КГУ, 1985. – 100 с.
56. Зельдович Я. Доказательство единственности решения уравнений закона действующих масс / Я. Зельдович // Журнал физической химии. – 1938. – Т.11, № 3. – С. 685-687.
57. Игнатов С.Ф. Конденсация азота в струе, истекающей в вакуум / С.Ф. Игнатов, В.И. Усков // Космонавтика и ракетостроение. – 2016. – Т. 88, № 3. –

С. 77-82.

58. Измерение равновесной температуры стенки сверхзвукового сопла при течении смеси газов с низким значением числа Прандтля / Ю.А. Виноградов, И.К. Ермолаев, А.Г. Здитовец, А.И. Леонтьев // Известия РАН. Энергетика. – 2005. – № 4. – С. 128-133.
59. Иориш В.С. Программный комплекс ИВТАНТЕРМО для Windows и его использование в прикладном термодинамическом анализе / В.С. Иориш, Г.В. Белов, В.С. Юнгман. – М.: ОИВТ РАН, 1998. – 56 с.
60. Исследование кольцевого сопла на продуктах сгорания углеводородных топлив / В.А. Левин, Н.Е. Афонина, В.Г. Громов, Г.Д. Смехов // Теплофизика и аэромеханика. – 2013. – Т. 20, № 3. – С. 269-276.
61. Каганович Б.М. Равновесная термодинамика и математическое программирование / Б.М. Каганович, С.П. Филиппов. – Новосибирск: Наука. Сибирское отд. АН СССР, 1997. – 101 с.
62. Каганович Б.М. Эффективность энергетических технологий: термодинамика, экономика, прогнозы / Б.М. Каганович, С.П. Филиппов, Е.Г. Анциферов. – Новосибирск: Наука. Сибирское отд. АН СССР, 1989. – 256 с.
63. Каку М. Физика невозможного: пер. с нем. / М. Каку. – 4-е изд. – М.: Альпина-нонфикшн, 2013. – 456 с.
64. Канторович Л.В. Функциональный анализ / Л.В. Канторович, Г.П. Акилов. – 4-изд., испр. – СПб.: Невский Диалект: БХВ–Петербург, 2004. – 816 с.
65. Караваев Г.Ф. Основы термодинамики и статистической физики в задачах (с решениями): учебное пособие / Г.Ф. Караваев, В.В. Герасимов. – Ростов на Дону: Феникс, 2012. – 174 с.
66. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика / М.Х. Карапетьянц. – М.: Химия, 1975. – 584 с.
67. Карманов В.Г. Математическое моделирование: учебное пособие / В.Г. Карманов. – 3-е изд. перераб. и доп. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. – 288 с.

68. Каторгин Б.И. О влиянии регенерации тепла в ЖРД на удельный импульс / Б.И. Каторгин, О.Б. Станкевич, Л.Е. Стернин // Труды НПО Энергомаш им. академика В.П.Глушко. – 2005. – Т. 23. – С. 57-75.
69. Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика: учебное пособие: в 3 т. / И.А. Квасников. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Едиториал УРСС, 2002.– Т. 1: Теория равновесных систем. Термодинамика.– 240 с.
70. Китаин М.М. Об определении равновесных составов продуктов сгорания / М.М. Китаин, Е.И. Катин // Физика горения и взрыва. – 1984. – Т. 20, № 2. – С. 44-53.
71. Клепиков И.А. Концепция разработки ЖРД на метановом топливе для перспективных носителей / И.А. Клепиков, А.А. Лихванцев, В.Г.Прокофьев// Ракетно–космические двигательные установки. – М., 2013. – С. 12-15.
72. Козловский В.Х. Становление термодинамики на рубеже XIX–XX веков / В.Х. Козловский // Инженерно–физический журнал. – 1999. – Т. 72, № 2. – С.384.
73. Колмогоров А.Н. Элементы теории функций и функционального анализа: учебник / А.Н. Колмогоров, С.В. Фомин. – 5-е изд., испр. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989. – 624 с.
74. Компьютерные модели жидкостных ракетных двигателей / Е.В. Лебединский, С.В. Мосолов, Г.П. Калмыков [и др.]; под ред. А.С. Коротеева.– М.: Машиностроение, 2009. – 376 с.
75. Коровин Н.В. Общая химия: учебник / Н.В. Коровин. – 7-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2006. – 557 с.
76. Краснов М.Л. Вариационное исчисление / М.Л. Краснов, Г.И. Макаренко, А.И. Киселев. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит, 1973. – 192 с.
77. Лагранж Ж. Аналитическая механика / Ж. Лагранж. – М.:Л.: ГОНТИ, 1938. – Т.1. – 348 с.
78. Лещенко Е.П. Использование относительных величин в термодинамических расчетах / Е.П. Лещенко // Тепло- и массообмен в элементах конструкций

- авиационных двигателей. – М.:МАИ, 1992. – С. 23-27.
79. Ливанов А.В. Определение термодинамических свойств статистическими методами. Реальные газы. Жидкости. Твердые тела. / А.В. Ливанов, Э.В. Антипенко – М.: МГУ, 2006. – 37 с.
80. Люстерник Л.А. Краткий курс функционального анализа: учебное пособие / Л.А. Люстерник, В.И. Соболев. – М.: Высшая школа, 1982. – 271 с.
81. Математические вопросы химической термодинамики. – Новосибирск: Наука. Сибирское отд. АН СССР, 1984. – 120 с.
82. Математические методы химической термодинамики. – Новосибирск: Наука. Сибирское отд. АН СССР, 1982. – 224 с.
83. Математические проблемы химической термодинамики / под ред. В.А. Михайлова, Г.А. Коковина. – Новосибирск: Наука. Сибирское отд. АН СССР, 1980. – 118 с.
84. Математический энциклопедический словарь / гл. ред. Ю.В.Прохоров. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – 847 с.
85. Математическое моделирование высокотемпературных процессов в энергосиловых установках / В.Е. Алемасов, А.Ф. Дрегалин, В.Г. Крюков [и др.]. – М.: Наука, 1989. – 256 с.
86. Математическое моделирование жидкостных ракетных двигателей на основе криогенных компонентов топлива / С.Н. Гарбера, Ю.В. Демьяненко, С.Д. Лобов и [др.] // Космонавтика и ракетостроение, 2014. – Т. 75, № 2. – С. 96-02.
87. Метод раствор–большие молекулы для расчета равновесного состава гетерогенных систем / В.Е. Алемасов, З.Х. Груздева, А.А. Дрегалин, А.Ф. Дрегалин // Известия вузов. Авиационная техника. – 1985. – №1. – С. 6-9.
88. Моделирование термодинамических процессов / Б.Г. Каганович, С.П. Филиппов, Е.Г. Анциферов [и др.] – Новосибирск: Наука. Сибирская изд. фирма, 1993. – 101 с.
89. Моисеев Г.К. Термодинамическое моделирование в неорганических системах/ Г.К. Моисеев, Г.П. Вяткин. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 1999. – 256 с.

90. Мухачев Г.А. Термодинамика и теплопередача: учебник / Мухачев Г.А., Щукин В.К. – 3-е изд., перераб. – М.: Высшая шк., 1991. – 480 с.
91. Назырова Р.Р. Анализ термодинамических свойств индивидуальных веществ / Р.Р. Назырова // НКТЭ–2006; под. ред. Ю.Г. Назмеева, В.Н. Шлянникова. – Казань, 2006. – Т.1. – С.57-60.
92. Назырова Р.Р. Исследование операций в оценке термодинамических характеристик / Р.Р. Назырова. – Казань: АБАК, 1999. – 198 с.
93. Назырова Р.Р. К вопросу о специальных множествах и функциях / Р.Р. Назырова // Геометрическая теория функций и краевые задачи. – Казань, 2000.– С. 117-120. – (Труды Математического центра имени Н.И.Лобачевского; Т. 13).
94. Назырова Р.Р. Непрерывный метод расчета состава. 1. О терминологии неизвестных / Р.Р. Назырова // Теплофизика высоких температур. – 1996. – Т. 34, вып. 3. – С. 496.
95. Назырова Р.Р. Непрерывный метод расчета состава. IV. О решении проблемы “критической” точки / Р.Р. Назырова // Теплофизика высоких температур. – 1997. – Т. 35, вып. 3. – С. 512.
96. Назырова Р.Р. О нулевом приближении по давлению и температуре в расчете параметров течения / Р.Р. Назырова // Известия вузов. Авиационная техника. – 1993. – № 1. – С. 107-109.
97. Назырова Р.Р. Непрерывный метод расчета состава. II. Теорема о существовании и сходимости / Р.Р. Назырова // Теплофизика высоких температур. – 1996. – Т. 34, вып. 6. – С. 990.
98. Назырова Р.Р. Непрерывный метод расчета состава. III. О нулевом приближении / Р.Р. Назырова // Теплофизика высоких температур. – 1997. – Т.35, вып. 1. – С. 164.
99. Назырова Р.Р. Об одном из подходов к организации итерационного процесса в системе TDsoft / Р.Р. Назырова. – Жуковский, 1994. – 4 с. – (Деп. в ВНИИМИ № Д08582 от 29.9.94).

100. Назырова Р.Р. Об оценке параметров термодинамических систем на основе топологии гильбертовых и банаховых пространств / Р.Р. Назырова // Краевые задачи аэрогидромеханики и их приложения – Казань, 2000. – С. 237–245. – (Тр. Математического центра имени Н.И.Лобачевского; Т.7).
101. Назырова Р.Р. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Р.Р. Назырова. – Казань: Изд-во Казанского университета, 2006. – 1 кн. Фурье–анализ. – 183с.
102. Назырова Р.Р. Термодинамика равновесных систем как фундаментальная основа анализа проблем глобальной интеграции / Р.Р. Назырова // НКТЭ–2006; под ред. Ю.Г.Назмеева, В.Н.Шлянникова. – Казань, 2006. – Т.1.– С.73-76.
103. Назырова Р.Р. О введении новой информационной технологии в термодинамику / Р.Р. Назырова, И.Н. Балашов – Жуковский, 1995. – Ч. 1–20с. – (Деп. в ВНИИМИ № Д08604 от 27.06.95).
104. Назырова Р.Р. Программно-информационная система моделирования термодинамических процессов (TDsoftXL) / Р.Р. Назырова, А.Л. Воинов. – Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2012610558 от 10.01. 2012.
105. Назырова Р.Р. Термодинамический расчет параметров многокомпонентных равновесных реагирующих систем (CTDsoft) / Р.Р. Назырова, А.Л. Воинов. – Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. № 2011610156 от 11.01.2011.
106. Назырова Р.Р. Программно-информационная система моделирования термодинамических процессов и свойств веществ с учетом уравнения состояния реального газа (TDsoftRGXL) / Р.Р. Назырова, А.Ю. Ильина, Н.Б. Пономарев. – Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. № 2014617910 от 06.08.2014.
107. Назырова Р.Р. Термодинамический расчет параметров течения и свойств многокомпонентных газовых смесей с учетом уравнения состояния

- реального газа (CTDsoftRG) / Р.Р. Назырова, А.Ю. Ильина, Н.Б. Пономарев.– Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. № 2014617911 от 06.08.2014.
108. Назырова Р.Р. Термодинамический расчет параметров течения и свойств продуктов каталитического разложения веществ (CTDsoftDcm) / Р.Р. Назырова, А.Ю. Ильина, Н.Б. Пономарев. – Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. № 2015619553 от 08.09.2015.
109. Назырова Р.Р. Программно-информационная система моделирования термодинамических процессов и свойств продуктов каталитического разложения веществ (TDsoftDcmXL) / Р.Р. Назырова, А.Ю. Ильина, Н.Б. Пономарев. – Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ. № 2015619544 от 08.09.2015.
110. Назырова Р.Р. О расчете равновесных составов. Введение непрерывности / Р.Р. Назырова, А.А. Дрегаллин, Д.Г. Новиков // Известия вузов. Авиационная техника. –1991. – № 4. – С. 78-80.
111. Назырова Р.Р. IT–технологии моделирования реальности рабочих тел в процессах жидкостных ракетных двигателей / Р.Р. Назырова, Н.Б. Пономарев// Инженерный журнал: наука и инновации. – 2013. – Вып. 4. – С.69-85.
112. Никольский С.М. Курс математического анализа / С.М. Никольский. – М.: Наука. Гл. ред. физ.–мат. лит., 1990. – Т.1. – 528с.
113. Новые информационные технологии в исследовании характеристик энергоустановок / Р.Р. Назырова, И.Н. Балашов, Е.Ю. Шишов, Н.Р. Назырова// Материалы конференции НТИ-96. – М., 1995. – С. 92-94.
114. О программно–информационной системе TDsoft / А.Ф. Дрегаллин, Р.Р. Назырова, Т.Р.Ситдииков [и др.] // Известия вузов. Авиационная техника. – 1994. – № 1. – С. 102-106.
115. Орир Дж. Физика: учебник: пер. с англ. / Дж. Орир; науч. ред.

- Ю.Г.Рудного, А.В.Беркова. – М.: КДУ, 2011. – 722 с.
116. Орлов С.А. Возможность увеличения удельного импульса жидкостного ракетного двигателя при добавлении в камеру сгорания гелия / С.А. Орлов // Инженерный журнал: наука и инновации. – 2013. – Вып. 4. – С. 52-59.
117. Ортега Дж. Итерационные методы решения нелинейных систем уравнений со многими неизвестными / Дж. Ортега, В. Рейнболдт. – М.: Мир, 1975. – 560с.
118. Основы теории и расчета жидкостных ракетных двигателей / под ред. В.М.Кудрявцева. – М.: Высшая школа, 1983. – 703 с.
119. Пакет прикладных программ Термодинамика реагирующих систем / В.Е. Алемасов, А.Ф. Дрегалин, Р.Р. Назырова [и др.] // Комплексы программ математической физики. – Новосибирск, 1984. – С. 233-237.
120. Плешанов А.С. Общий расчет состава и термодинамический анализ произвольно реагирующих газовых систем / А.С. Плешанов // Физическая газодинамика, теплообмен и термодинамика газов при высоких температурах. – М.: АН СССР, 1962. – С. 5-14.
121. Поляк Л.С. Вариационные принципы механики / Л.С. Поляк. – М.: Физматлит, 1960. – 599 с.
122. Пономарев А.А. Исследование потерь удельного импульса тяги из-за неоднородностей состава продуктов сгорания / А.А. Пономарев, Н.Б. Пономарев // Вестник Московского авиационного института. – 2010. – Т. 17, № 6. – С. 66-71.
123. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика: пер. с англ. / И. Пригожин, Р. Дефэй. – 2-е изд. – М.: ДИНОМ Лаборатория знаний, 2013. – 533 с.
124. Пригожин И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур: пер. с англ. / И. Пригожин, Д. Кондепуди. – М.: Мир, 2002. – 642 с.
125. Прикладная химическая термодинамика. Модели и расчеты: пер. с англ. /

- под ред. Т. Барри. – М.: Мир, 1988. – 281с.
126. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов / Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов [и др.] – М.: Наука, 1982. – 261 с.
127. Путилов К.А. Термодинамика / К.А. Путилов. – М.: Наука, 1971. – 376 с.
128. Путилов К.А. Лекции по термодинамике. Термодинамические величины и соотношения между ними / К.А. Путилов. – М.: Всесоюзное химическое общество им. Д.И. Менделеева. – 1939. – 32 с .
129. Рабочие процессы в жидкостном ракетном двигателе и их моделирование / Е.В. Лебединский, Г.П. Калмыков, С.В. Мосолов [и др.]; под ред. А.С. Коротеева. – М.: Машиностроение, 2008. – 512 с.
130. Рид Р. Свойства газов и жидкостей: справочное пособие: пер. с англ. / Р. Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд; под ред. Б.И.Соколова. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 592 с.
131. Рисс Ф. Лекции по функциональному анализу: пер. с франц. / Ф. Рисс, Б. Секефальви-Надь. – 2-е изд., перераб., доп. – М.: Мир, 1979. – 589 с.
132. Румер Ю.Б. Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. – М.: Наука, 1977. – 352 с.
133. Савельев И.В. Курс общей физики: учебное пособие в 4 т. / под общей ред. И.В. Савельева – М.: КНОРУС, 2009. – Т. 1: Механика. Молекулярная физика и термодинамика. – 528 с.
134. Самойлович А.Г. Термодинамика и статистическая физика / А.Г. Самойлович. – 2-е изд. – М.: Гос. Изд-во научно-техн. лит., 1955. – 368 с.
135. Синярев Г.Б. Универсальный метод решения системы уравнений для определения равновесного состава рабочего тела / Г.Б. Синярев // Некоторые вопросы механики. – М.: Оборонгиз, 1962. – С. 80-106.
136. Сычев В.В. Сложные термодинамические системы / 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 208 с.
137. Сычев В.В. Термодинамические свойства воздуха / В.В. Сычев, А.А.

- Вассерман, А.Д. Козлов. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 276 с.
138. Кузьмин В.А. Тепловое излучение гетерогенных продуктов сгорания в факеле модельного ракетного двигателя / В.А. Кузьмин, Е.И. Маратканова, И.А. Заграй, Р.В. Рукавишникова // Теплофизика и аэромеханика. – 2015. – Т. 22, № 3. – С. 385-400.
139. Термодинамические и теплофизические свойства твердых ракетных топлив и их продуктов сгорания: пособие / под ред. В.Е. Алемасова. – М.: МО СССР, 1977. – 320 с.
140. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справочное издание в 3 т. / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев [и др.] – М.: Наука, 1982. – Т.1. – 823с.
141. Термодинамические свойства кислорода: ГСССД / В.В. Сычев, А.А. Вассерман, А.Д. Козлов [и др.] – М.: Изд-во стандартов, 1981. – 304 с.
142. Трусов Б.Г. Применение вариационного принципа для решения задач химической кинетики / Б.Г. Трусов, А.Г. Маланичев // Доклады РАН. – 1994.– Т. 339, № 6. – С. 771-775.
143. Трусов Б.Г. Универсальная программа расчета параметров равновесия многокомпонентных гетерогенных термодинамических систем для ЕС ЭВМ / Б.Г. Трусов – М.: МВТУ им. Н.Э.Баумана. – 1983. – 60с.
144. Усков Е.И. О притяжении метода Ньютона к критическим множителям Лагранжа / Е.И. Усков // Журнал Вычислительной математики и математической физики. – 2013. – Т. 53, №. 8. – С.1272-1286.
145. Ферми Э. Термодинамика: пер. с англ. / Э. Ферми. – Харьков: Изд-во харьковского университета, 1969. – 140 с.
146. Фихтенгольц Г.М. Курс дифференциального и интегрального исчисления: в 3 т. / Г.М. Фихтенгольц; пред. и прим. А.А.Флоринского. – 8-е изд. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001. – Т. 1. – 680 с.
147. Фихтенгольц Г.М. Курс дифференциального и интегрального исчисления: в 3 т. / Г.М. Фихтенгольц; пред. и прим. А.А.Флоринского. – 8-е изд. – М.:

- ФИЗМАТЛИТ, 2001. – Т. 2. – 864 с.
148. Фокин А.Ф. О достоверности данных о теплофизических свойствах веществ. Три примера / А.Ф. Фокин // Теплофизика высоких температур. – Т.53, Вып. 2. – С. 212-220.
149. Химическое равновесие в неидеальных системах / под ред. В.С. Юнгмана.– М.: ИВТАН, 1985. – 227 с.
150. Хорн Р. Матричный анализ: пер. с англ. / Р. Хорн, Ч. Джонсон. – М.: Мир, 1989. – 655 с.
151. Хортон Т.Е. Влияние неопределенностей в термодинамических данных на состав высокотемпературного газа / Т.Е. Хортон. // Ракетная техника и космонавтика. – 1971. – Т. 9, № 7. – С. 119-126.
152. Черняев Ю.А. Обобщение метода проекции градиента и метода Ньютона на экстремальные задачи с ограничениями в виде гладкой поверхности / Ю.А. Черняев // Журнал вычислительной математики и математической физики. – 2015. – Т. 55, № 9. – С. 1493-1502.
153. Шехтман А.М. Газодинамические функции реальных газов: справочник / А.М. Шехтман – М.: ЭНЕРГОАТОМИЗДАТ, 1988. – 175 с.
154. Эльсгольц Л.Э. Вариационное исчисление: учебник / 6-е изд. – М.: КомКнига, 2006. – 208 с.
155. Эльсгольц Л.Э. Дифференциальные уравнения: учебник / Л.Э. Эльсгольц – 7-е изд. – М.: Изд-во ЛКИ, 2008. – 320 с.
156. Ядерные ракетные двигатели / Ю.Г. Демянко, Г.В. Конюхов, А.С. Коротеев [и др.] – М.: Норма-Информ, 2001. – 414 с.
157. Alemasov V.Ye. On conceptions set of reacting systems thermodynamics / V.Ye. Alemasov, A.F. Dregalyn, R.R. Nazyrova // ТКЕ'96 Terminology and Knowledge Proceeding of the 4th International Congress on Terminology and Knowledge Engineering. – Austria, 1996. – V. VIII – P. 52-54.
158. Dorn W.S. Variational Principles for Chemical Equilibrium / W.S. Dorn // Journal of Chemical Physics. – 1960. – V.32, №5. – P. 1490-1492.

159. Nazyrova R.R. Knowledge base on alternative resource / R.R. Nazyrova // Proceeding of the 4th Japan International SAMPE Symposium. – Japan, 1995.– V.2. – P. 903-906.
160. Cruise D.R. Notes on Rapid Computation of chemical Equilibria / D.R. Cruise // Journal Physics Chemistry. – 1964. – V. 68, № 12. – P. 3797-3802.
161. Dregalyn A.F. On about Expert Thermodynamic Analysis Method / A.F. Dregalyn, R.R. Nazyrova. – Moscow; St. –Petersburg, 1993. – P. 20.
162. Gordon S. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications / S. Gordon, B.J. McBride // Technical Report NASA. – 1994. – RP1311. – 55 p.
163. Lee Y.P. Phase and chemical equilibrium calculations by direct search optimization / Y.P. Lee, G.R. Rangaih, R. Luus // Computers and Chemical Engineering. – 1999. – V. 23. – P. 1183-1191.
164. Liu Yen, Vinocur M. Equilibrium gas flow computations / Yen Liu, M. Vinocur// AIAA Paper. – 1989. – № 1736. – 39 p.
165. McKinnon K. A generic global optimization algorithm for the chemical and phase equilibrium problem / K. McKinnon, M. Mongeau // Journal of Global Optimization. – 1988. – V. 12, № 4. – P. 325-352
166. Meilanov R.P. Thermodynamics in fractional calculus / R.P. Meilanov, R.A. Magomedov // Journal of Engineering physics and thermophysics. – 2014. – V.87, № 6. – P. 1521-1531.
167. Nazyrova R.R. On search of new methods and means to transformate energy by L.S. Pontryagins principle of maximum / R.R. Nazyrova // Международная конференция, посвященная 90-летию со дня рождения Л.С. Понтрягина. – М., 1998. – С. 145-147.
168. Nazyrova R.R. Thermodynamic research of energy system based on the new information technologies / R.R. Nazyrova // Proceeding of the 4th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics. – Italy, 1997. – P. 451-455.

169. Nazyrova R.R. On the Expert Thermodynamic Analysis of Power Engineering Problems / R.R. Nazyrova, V.Ye. Alemasov, A.F. Dregalyn // Scientific Program and Abstracts. – France, 1994. – P. 180.
170. Silva C. Phase equilibria of Triolein of biodiesel reactor systems/ A. Barberio, W.D. Seider, L. Soh, J. Zimmerman // Fluid Phase Equilibria. – 2016. – V. 409. – P. 171-192.
171. Rangaiah G.R. Evaluation of genetic algorithms and simulated annealing for phase equilibrium and stability problems / G.R. Rangaiah // Fluid Phase Equilibria.– 2001. – V.187-188. – P. 83-109.
172. Raynolds D. Calculation of chemical and phase equilibria via simulated annealing / D. Raynolds, A.J. Mulholland, J. Gomatam // Journal of Mathematical Chemistry. – 1997. – V. 22. – P. 25-37.
173. Smith W.R. Chemical Reaction Equilibrium Analysis Theory and Algorithms / W.R. Smith, R.W. Missen. – N. –Y.: John Wiley, 1982. – 364 p.
174. Shen W. Stable (solid+liquid) phase equilibrium for the ternary systems ($K_2SO_4 + KH_2PO_4 + H_2O$), ($K_2SO_4 + KCH + H_2O$) at T=313.15K / Y. Ren, T. Wang, C. Hai // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2015. – V.90. – P.15-23.
175. Zeggeren F.Van The computation of chemical equilibria / F.Van Zeggeren, S.H. Storey. – Great Britain: Cambridge, 1970. – 177 p.
176. Zhu Y. Global stability analysis and phase equilibrium calculations at high pressure using the enhanced simulated annealing algorithm / Y. Zhu, H. Wen, Z. Xu // Chemical Engineering Science. – 2000. – V. 55. – P. 3451-3459.
177. Wang Y. Thermodynamic model of multiphase flows with moving interfaces and contact line / Y. Wang, M. A. Oberlack // Continuum Mechanics and Thermodynamics. – 2011. – V. 23, № 5. – P. 409-433.