

УДК 517.9 (076)

В.Н. КЕТИКОВ, А.М. ФЕДОСЕЕВ
Пермский государственный технический университет

ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СЛОЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Предлагаются некоторые подходы определения экстремальных характеристик кинетики сложных химических реакций с учетом выбранного метода математического моделирования. Для аналитических решений приведены иллюстрации зависимостей концентраций реагирующих веществ $c_i(t), i = 1, 2, \dots, n$ от времени t (при экстремальных значениях входящих физико-химических параметров). Проведен краткий анализ полученных результатов.

При математическом моделировании химической кинетики центральное место занимают вопросы, связанные с исследованием физико-химических параметров, входящих в рассматриваемую динамическую систему. Проведенный нами анализ [1,2] показывает, что для описания процессов химического превращения веществ используют системы дифференциальных уравнений (СДУ), как линейные, так и нелинейные, которые ввиду громоздкости и большого объема вычислений приходится решать с использованием ЭВМ численными методами. Аналитические решения СДУ можно получить лишь для узкого класса прикладных задач.

В рамках данной статьи остановимся на исследованиях физико-химических параметров для полученных аналитических решений. Среди параметров рассмотрим экстремальные характеристики зависимости концентраций реагирующих веществ $c_i(t), i = 1, 2, \dots, n$ от времени t .

Вначале сделаем предварительные замечания. Отметим, что исследования экстремальных характеристик сложных химических реакций прикладных задач химической кинетики проводят в двух направлениях [2]. Первое направление предполагает проведение исследования на экстремум для случая функции одной переменной (когда функции $c_i(t)$ разрешены в явном виде для данной интегральной кривой) во всей области D определения функции $f = c_i(t)$, или на локальный экстремум этих функций на некотором рассматриваемом интервале $(a, b) \in D$. Второе направление связано с исследованием функций нескольких переменных на локальный экстремум (или условный экстремум) в некоторой замкнутой области G , ограниченной непрерывным замкнутым контуром (или несколькими непрерывными контурами

G_1, G_2, \dots, G_m), а сами функции задаются в неявном виде. Такие исследования достаточно проводить средствами обычного математического анализа, подробно изложенными, например, в работе [4].

Отметим, что второе направление, с точки зрения химической технологии, представляет важный практический интерес, так как задачу исследований этого направления можно условно считать обратной к задаче Коши (определение констант интегрирования систем дифференциальных уравнений при заданных начальных условиях $(c_i(t) = c_{0i}(t), i = 1, 2, \dots, n)$).

Сформулируем ее кратко.

Задача. Каким условиям должны удовлетворять константы интегрирования C_1, C_2, \dots, C_m системы дифференциальных уравнений (5), а следовательно, и начальные условия $C_1 = C_1(0), C_2 = C_2(0), \dots, C_m = C_m(0)$ (или начальные концентрации реагирующих веществ в реакции), чтобы при их надлежащем выборе получить на выходе максимальное (минимальное) количество продуктов реагирующих веществ.

Следуя работе [4], опишем схему исследования функции $c_i(t)$ на условный (локальный) экстремум. Если функция $f(c_1(t), c_2(t), \dots, c_n(t))$ дифференцируема в точке $N(a_1, a_2, \dots, a_n)$, то она может иметь в точке $N(a_1, a_2, \dots, a_n)$ внутренний максимум или минимум лишь при условии, когда ее первый дифференциал df обращается в этой точке в нуль, т.е. когда выполнены следующие условия:

$$\frac{\partial f}{\partial c_1(t)} = 0, \frac{\partial f}{\partial c_2(t)} = 0, \dots, \frac{\partial f}{\partial c_n(t)} = 0, \quad (1)$$

при $c_1(t) = a_1, c_2(t) = a_2, \dots, c_n(t) = a_n$ (необходимые условия экстремума).

Если функция $f(c_1(t), c_2(t), \dots, c_n(t))$ имеет в некоторой окрестности точки $N(a_1, a_2, \dots, a_n)$ непрерывные вторые частные производные и если в этой точке выполнено условие (1), то в случае, когда второй дифференциал

$$d^2 f = \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{\partial^2 f}{\partial c_i(t) \partial c_k(t)} \left| \begin{array}{l} \Delta X_i \cdot \Delta X_k \\ N(a_1, a_2, \dots, a_n) \end{array} \right. \quad (2)$$

есть отрицательно определенная квадратичная форма, функция $f(c_1(t), c_2(t), \dots, c_n(t))$ имеет в точке $N(a_1, a_2, \dots, a_n)$ максимум, а в случае, когда (2) есть положительно определенная квадратичная форма, функция $f(c_1(t), c_2(t), \dots, c_n(t))$ имеет в этой точке минимум (достаточные условия экстремума).

Максимумы и минимумы действительной функции $f(c_1(t), c_2(t), \dots, c_n(t))$ переменных $c_1(t), c_2(t), \dots, c_n(t)$, подчиненных достаточно гладким дополнительным условиям [4] в виде $m < n$ уравнений связи

$$\Phi_1(c_1(t), c_2(t), \dots, c_n(t)) = 0,$$

$$\Phi_2(c_1(t), c_2(t), \dots, c_n(t)) = 0, \dots, \Phi_m(c_1(t), c_2(t), \dots, c_n(t)) = 0 \quad (3)$$

можно найти, исключив m из n переменных $c_1(t), c_2(t), \dots, c_n(t)$ с помощью уравнений (3). Если непосредственное исключение m переменных невозможно или нецелесообразно, то применяют следующее необходимое условие максимума или минимума функции при введенных ограничениях (3):

$$\frac{\partial \Phi}{\partial c_1(t)} = \frac{\partial \Phi}{\partial c_2(t)} = \dots = \frac{\partial \Phi}{\partial c_n(t)} = 0, \quad (4)$$

где в (4)

$$\Phi(c_1(t), c_2(t), \dots, c_n(t)) = f(c_1(t), c_2(t), \dots, c_n(t)) + \sum_{j=1}^m \lambda_j \Phi_j(c_1(t), c_2(t), \dots, c_n(t)),$$

где m параметров λ_j называются множителями Лагранжа; $n+m$ неизвестных $c_i(t) = a_i$ и λ_j находят из $n+m$ уравнений (3) и (4).

Проиллюстрируем описанный выше метод нахождения экстремумов функции (экстремумов концентраций веществ $c_i(t), i = 1, 2, \dots, n$ химических реакций) на конкретных примерах работы [2].

Пример 1. Найти концентрации c_1, c_2, c_3 реагирующих веществ для реакций типа 1 [2] при постоянной температуре $T = T_o = \text{const}$ и приведенных скоростях реакций $k_1^* = k_2^* = k_3^* = 1$ для заданных начальных условий: $y_1(0) = \frac{1}{2}; y_2(0) = \frac{1}{4}; y_3(0) = \frac{3}{4}$. Исследовать полученные кривые на экстремум.

Решение. В работе [2] система нелинейных дифференциальных уравнений имела следующий канонический вид:

$$\begin{cases} \frac{dy_1}{dx} = -y_2 + y_3, \\ \frac{dy_2}{dx} = y_1^2 - y_2, \\ \frac{dy_3}{dx} = y_1^2 - y_3. \end{cases} \quad y_1(0) = \frac{1}{2}, y_2(0) = \frac{1}{4}, y_3(0) = \frac{3}{4}, \quad (5)$$

Согласно работе [2] система (5) вполне разрешима, т. к. для нее выполнены условия теорем Осгуда и Каратеодори. В системе (5) приняты следующие обозначения:

$$y_1(x) = c_1(t), \quad y_2(x) = c_2(t), \quad y_3(x) = c_3(t), \quad t = x.$$

Система (5) решена методом интегрируемых комбинаций [3]. Ее решения получены (для соответствующих начальных условий) в виде:

$$\begin{aligned} y_1(x) &= 1 - \frac{1}{2}e^{-x}, \\ y_2(x) &= 1 - \left(x + \frac{1}{2}\right)e^{-x} - \frac{1}{4}e^{-2x}, \\ y_3(x) &= 1 - xe^{-x} - \frac{1}{4}e^{-2x}. \end{aligned} \quad (6)$$

Исследуем частные решения (6) для системы (5) на экстремум средствами математического анализа [4]. Для этого составим необходимые условия (1) для (6):

$$\begin{aligned} y_1'(x) &= \frac{1}{2}e^{-x} \neq 0, \\ y_2'(x) &= \left(x - \frac{1}{2}\right)e^{-x} + \frac{1}{2}e^{-2x} = 0, \\ y_3'(x) &= \left(x - \frac{1}{2}\right)e^{-x} - \frac{1}{2}e^{-2x} = 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Из (7) следует, что первая интегральная кривая решений $y_1(x)$ не имеет критических точек на интервале R , а следовательно, для нее и нет точек экстремумов.

Поскольку $y_1'(x) > 0$ всюду в R , $y_1(x)$ является монотонно возрастающей функцией в R и достигает своего наибольшего значения в правом конце рассматриваемого интервала при $x \rightarrow +\infty$. Подсчитаем его: $y_{1\text{наиб}} = \lim_{x \rightarrow \infty} (1 - \frac{1}{2}e^{-x}) = 1$.

Соответственно, своего наименьшего значения $y_1(x)$ достигает в левом конце R , и, следовательно,

$$y_{1\text{наим}} = \lim_{x \rightarrow 0+0} (1 - \frac{1}{2}e^{-x}) = \frac{1}{2}.$$

Для кривой $y_2(x)$ получим, что $y_2(x) = 0$ при $x_1 = 0$ – есть критическая точка. Составим вторую производную:

$$y_2''(x) = e^{-x} \left(\frac{3}{2} - x \right) - e^{-2x}.$$

При $x_1 = 0$ получим значение $y_2''(0) = \frac{1}{2} > 0$, следовательно, точка $x_1 = 0$ является для $y_2(x)$ точкой минимума, т.е. $y_{2\text{мин}} = \frac{1}{4}$.

Аналогично исследуем интегральную кривую $y_3(x)$. Поскольку $y_3'(x) = 0$ при $x_2 = 1, 2$, то точка $x_2 = 1, 2$ является для нее критической. Составим для интегральной кривой $y_3(x)$ вторую производную $y_3''(x) = e^{-x}(2-x) + e^{-2x}$. Подсчитаем ее значение $y_3''(1,2) = 2,13 > 0$. Следовательно, точка $x_2 = 1, 2$ является для интегральной кривой y_3 точкой минимума, т.е. $y_{3\text{мин}} = -0,25$.

Качественный график зависимостей $y_1(x)$, $y_2(x)$ и $y_3(x)$ от $x = t$ проиллюстрирован на рис.1.

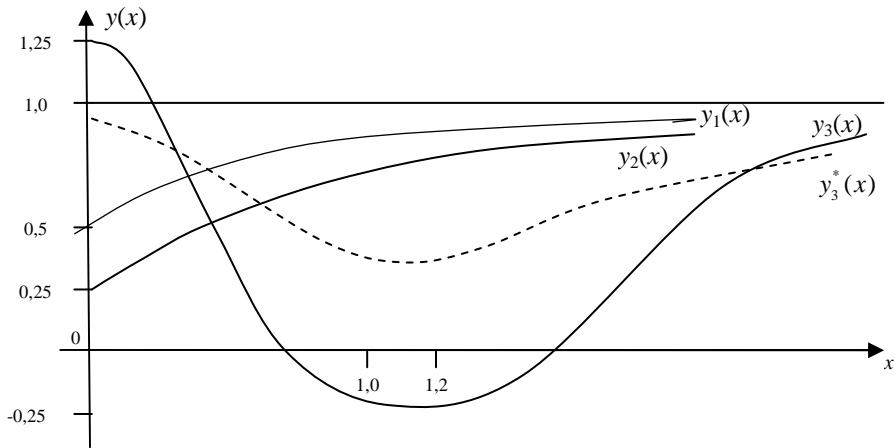


Рис.1. Качественный график зависимостей $y_1(x)$, $y_2(x)$ и $y_3(x)$ от $x = t$

Сделаем одно важное замечание по рис.1. Исходя из физического смысла задачи (с учетом ограничений, накладываемых на параметры $0 \leq c_1(x)$, $c_2(x)$, $c_3(x) \leq 1$ и $t = x > 0$) [3], кривую $y_3(x) = c_3(x)$ следует скорректировать путем изменения начальных условий рассматриваемой задачи (на графике она изображена пунктирной линией $y_3^*(x)$).

Пример 2. Используя результаты примера 1, исследовать на условный экстремум функцию, которая является произвольной линейной комбинацией ее решений вида (6).

Решение. Применим для исследований метод множителей Лагранжа [4]. Составим функцию

$$\Phi(x, C_1, C_2, C_3) = \alpha y_1 + \beta y_2 + \gamma y_3, \quad (8)$$

где C_1, C_2, C_3 – произвольные константы, подлежащие определению; α, β, γ – произвольные числа.

Зададим коэффициенты (8), например в виде $\alpha = -1$, $\beta = 1$, $\gamma = 2$. Тогда функция $\Phi(x, C_1, C_2, C_3)$ имеет следующий вид:

$$\Phi(x, C_1, C_2, C_3) = -C_1 + 3C_1^2 - 3C_2^2 e^{-x} + 6C_1 C_2 x e^{-x} + 3C_3 e^{-x} - 3C_2^2 e^{-2x}$$

Составим теперь функцию Лагранжа:

$$L(x, C_1, C_2, c_3, \lambda) = \Phi(x, C_1, C_2, C_3) + \lambda \cdot \varphi(x, C_1, C_2, C_3). \quad (9)$$

Примем в (9) функцию $\varphi(x, C_1, C_2, C_3)$ в виде $C_1^2 + C_2^2 - C_3^2 - 1 = 0$.

Тогда функция L будет иметь окончательный вид:

$$L(x, C_1, C_2, C_3, \lambda) = -C_1 + 3C_1^2 - 3C_2^2 e^{-x} + 6C_1 C_2 x e^{-x} + 3C_3 e^{-x} - 3C_3 e^{-x} - 3C_2^2 e^{-2x} + \lambda(C_1^2 + C_2^2 - C_3^2 - 1). \quad (10)$$

Для заданной функции (10) составим условия (1) и получим систему уравнений для определения неизвестных $x, C_1, C_2, C_3, \lambda$.

В нашем случае она имеет следующий вид:

$$\begin{cases} 3C_2 + 6C_1 C_2 - 6C_1 C_2 x - 3C_3 + 6C_2^2 e^{-x} = 0, \\ -1 + 6C_1 + 6C_2 x e^{-x} + 2\lambda C_1 = 0, \\ 3e^{-x} - 2\lambda C_3 = 0, \\ C_1^2 + C_2^2 - C_3^2 - 1 = 0. \end{cases} \quad (11)$$

Система (11) является нелинейной и, кроме того, трансцендентной. Аналитические решения ее найти чрезвычайно сложно. Для ее исследований использовали численный метод Ньютона–Рафсона решения систем нелинейных алгебраических уравнений. При шаге поиска решения $h=0,01$ за 15 итераций был получен вектор значений ее решений $\bar{U} = \{18,539; -1; 0; 0; -3,5\}$.

Для исследований (в рамках рассматриваемой статьи) ограничимся некоторыми частными случаями системы (11).

Случай 1. Пусть $C_3 = 0, x = 2c$.

Тогда функция (10) имеет вид

$$L(C_1, C_2) = -C_1 + 3C_1^2 - 0,408C_2^2 + 1,632C_1 C_2 - 0,054C_2^2 + \lambda(C_1^2 - C_2^2 - 1). \quad (10a)$$

Составим систему по схеме (11):

$$\begin{cases} -1 + 6C_1 + 1,632C_2 + 2\lambda C_1 = 0, \\ 1,632C_1 - 0,816C_2 - 0,108C_2 - 2\lambda C_2 = 0, \\ C_1^2 + C_2^2 - 1 = 0. \end{cases} \quad (11a)$$

Решая систему (11a), например, методом исключения неизвестных, получим первый вектор решений в виде

$$\bar{U}_1 = \{1,138; -0,543; -2,171\}. \quad (11б)$$

Случай 2. Пусть теперь $C_2 = 0$, $x = 2c$.

Тогда соответствующая система (11) имеет следующий вид:

$$\begin{cases} -1 + 6c_1 + 2\lambda c_1 = 0, \\ 0,408 - 2\lambda c_3 = 0, \\ c_1^2 + c_3^2 - 1 = 0. \end{cases} \quad (11\text{в})$$

Ее решения дают соответственно второй вектор значений

$$\bar{U}_2 = \{1,003, -0,0815, -2,5\}. \quad (11\text{г})$$

Таким образом, для векторов решений (11б) и (11г) получим две соответствующие точки с координатами $p_1(1,138; -0,543)$, $p_2(1,003; -0,0815)$ и значениями $\lambda_1 = -2,171$ и $\lambda_2 = -2,5$ соответственно.

При выполнении условий (1) квадратичная форма (2) (для случая функции двух переменных относительно C_1 и C_3) имеет следующий вид:

$$\Delta = - \begin{vmatrix} 0 & \varphi'_x(p_0) & \varphi'_y(p_0) \\ \varphi'_x(p_0) & L''_{xx}(p_0, \lambda_0) & L''_{xy}(p_0, \lambda_0) \\ \varphi'_y(p_0) & L''_{xy}(p_0, \lambda_0) & L''_{yy}(p_0, \lambda_0) \end{vmatrix}. \quad (12)$$

Индексы дифференцирования x , y в (12) совпадают с определяемыми константами C_1 , C_2 , C_3 .

Для случая (1) рассматриваемого примера определитель Δ имеет вид формулы (12) и равен

$$\Delta_1 = -159,8 < 0, \quad (12\text{а})$$

а для случая 2 определитель Δ имеет значение

$$\Delta_2 = 125,9 > 0. \quad (12\text{б})$$

Таким образом, из (12а) и (12б) следует, что точка $p_1(1,138; -0,543)$ являлась точкой условного максимума функции Φ , а точка $p_2(1,003; -0,0815)$ – точкой условного минимума.

В заключение дадим геометрическую интерпретацию примера 2. Функция $L(C_1, C_2)$, построенная для случая 1 в виде (10а), задает в пространственной системе координат некоторую поверхность в скалярном поле, один из уровней которой определяется фиксированным значением $\lambda_1 = \text{const}$. Значение $x = 2C$ определяет секущую плоскость к данной поверхности, в сечении которой получается некоторая кривая, описываемая уравнением в явном виде $C_2 = \varphi(C_1)$. Аналогичные рассуждения справедливы и для случая 2 рассматриваемого примера. На рис. 2 приведены графики сечений $C_2 = \varphi(C_1)$ и $C_3 = \varphi(C_1)$, там же изображены точки условных экстремумов p_1 и p_2 , найденные для частных случаев. Совокупность всех поверхностей уровней при произвольных значениях λ задает рельеф данных функций в некотором скалярном поле.

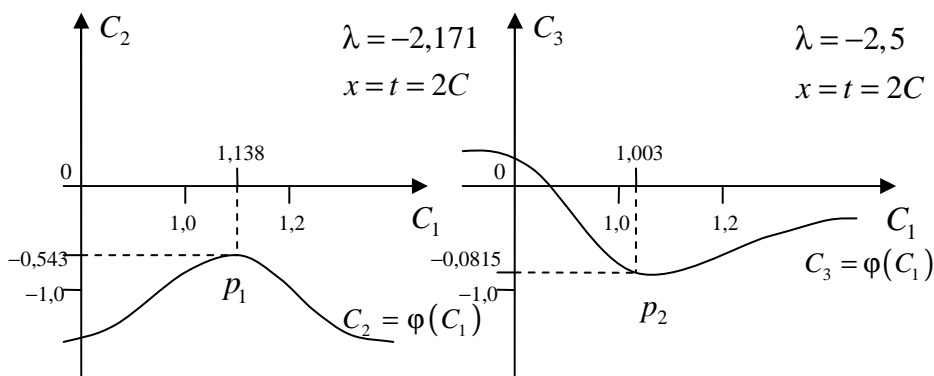


Рис. 2. Графики сечений $C_2 = \varphi(C_1)$ и $C_3 = \varphi(C_1)$

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Федосеев А.М., Кетиков В.Н. Аналитические и численные методы решения дифференциальных уравнений, описывающих кинетику химических реакций: учеб. пособие; Перм. гос. техн. ун-т. – Пермь, 2004. – 48 с.

2. Федосеев А.М., Кетиков В.Н. Функции комплексного переменного и их приложения: учеб. пособие. Ч.2.– Пермь, 2007. – 145 с.
3. Кетиков В.Н., Федосеев В.М. О разрешимости некоторых нелинейных систем обыкновенных дифференциальных уравнений кинетики сложных химических реакций // Вестник ПГТУ. Математика и прикладная математика. – 2005. – С.38–43.
4. Корн Г. Справочник по математике.– М.: Наука, 1978. – 831 с.