

Аналогично на d_2 минимум G достигается при $N_2/N_3 = N_2^*/N_3^*$ в точке $N_2 \cong 0,37$, $N_3 \cong 0,63$ и равен

$$M_2 \cong 0,37 \ln 1,16 + 0,63 \ln 1,16 - 1 = \ln 1,16 - 1.$$

Очевидно, $M_2 < M_1$, поэтому $\varepsilon(N^0) = M_1$. Соответствующая линия уровня G изображена на рис. 2.11, а. Там же обозначены точки e_1 и e_2 . Их выпуклая оболочка — вертикально заштрихованный четырехугольник. Горизонтально заштриховано его объединение с множеством, заданным неравенством $G(N) \leq \varepsilon(N^0)$. Вся заштрихованная область точки ω — инвариантна, а оставшиеся части пространства вблизи N^0 и есть $V(N^0)$ — искомая «область недоступности».

Опишем теперь построение «области недоступности» вблизи произвольного множества вершин. Пусть дано множество E вершин многогранника реакции D . Обозначим $P(E)$ множество ребер D , соединяющих вершины из E друг с другом, а $K(E)$ — множество ребер D , соединяющих элементы E с вершинами, не входящими в E . Как и прежде, пусть $M_d = \min_{N \in d} G(N)$ — минимум G на ребре d многогран-

ника реакции. Аналогом $\varepsilon(N^0)$ для множества E будет служить число

$$\varepsilon(E) = \max_{d \in K(E)} M_d, \quad (2.124)$$

максимальное M_d для выходящих из E ребер. Удалим из $P(E)$ все ребра, для которых $M_d \leq \varepsilon(E)$ — эти ребра «разрезаются» поверхностью уровня $G(N) = \varepsilon(E)$. Если связан полученный в результате граф, вершины которого — элементы E , а ребра — те элементы $P(E)$, для которых $M_d > \varepsilon(E)$, то построим для E «область недоступности» $V(E)$, которая не может быть получена как объединение «областей недоступности» для подмножеств E (граф называется связным, если из любой его вершины можно пройти в любую другую, двигаясь по ребрам). Выберем на каждом ребре $d \in K(E)$ точку e_d , для которой $G(e_d) = \varepsilon(E)$. Если таких точек несколько (две), то выберем из них ближайшую к вершине E , из которой выходит это ребро d . Обозначим $\bar{E}$ множество вершин D , не входящих в E . Построим (описав линейными неравенствами) выпуклую оболочку множества

$$\bar{E} \cup \{e_d | d \in K(E)\}, \quad (2.125)$$

объединяя $\bar{E}$ с множеством точек e_d при $d \in K(E)$. Пусть

эта выпуклая оболочка задается неравенствами $l_j(N) > r_j$ ($j = 1, \dots, q$). Соответствующая E «область недоступности» $V(E)$ может быть описана так: N лежит в $V(E)$ тогда и только тогда, когда $G(N) > \varepsilon(E)$ и найдется хотя одно такое j ($1 \leq j \leq q$), что $l_j(N) < r_j$, т. е.

$$V(E) = \{N | G(N) > \varepsilon(E) \text{ и хотя бы для одного } j (1 \leq j \leq q) l_j(N) < r_j\}. \quad (2.126)$$

Для различных E результаты анализа системы трех изомеров представлены на рис. 2.11, *a—г*. Здесь вертикально заштрихована выпуклая оболочка конечного множества (2.121), горизонтально его объединение с множеством $G(N) \leq \varepsilon(E)$, все заштрихованное множество ω — инвариантно, а оставленная чистой область и есть $V(E)$. В этом примере всего для четырех множеств возможно построение «областей недоступности», которые не есть объединение «областей недоступности» подмножеств. Три множества содержат по одной вершине, а четвертое (рис. 2.11, *г*) включает две, соответствующие случаям, когда вся масса сосредоточена в A_1 или в A_2 .

Термодинамические ограничения на нестационарное кинетическое поведение можно сформулировать так: если начальный неравновесный состав есть $N(0)$, то в ходе реакции не может возникнуть состав $N(t)$ ($t > 0$), для которого $G(N(t)) \geq G(N(0))$; кроме того, невозможно появление составов, лежащих в тех «областях недоступности», к которым не принадлежит $N(0)$ (следует перебрать все «области недоступности», построение которых описано выше). Другими словами, существует ряд «областей недоступности». Для любого начального состава $N(0)$ есть области недоступности, к которым он не принадлежит. В ходе реакции не может реализоваться состав из этих областей. Кроме того, для реализующихся составов N должно выполняться условие $G(N) \leq G(N^0)$.

Таким образом, для закрытых систем, исходя из известного равновесного состава и начальных условий, можно указать термодинамически запрещенную область — область, в которую не сможет попасть решение уравнений кинетики (2.33). Из одной вершины многогранника реакции никогда нельзя попасть в некоторую точно определенную окрестность другой. В частности, если в качестве исходного нам дано некоторое химическое вещество A (100%), то в ходе реакции нельзя получить не только реакционную смесь, полностью состоящую из другого вещества (100% B), но и превысить некоторое определенное содержание B . Для од-

пой реакции в качестве концентраций, которые нельзя превысить, выступают равновесные. Для нескольких реакций ситуация усложняется. Аналогичные «области недоступности» существуют вблизи некоторых граней и, более общо, множеств вершин и ребер многогранника реакции.

Каковы же термодинамические ограничения на изменение состава в ходе сложной обратимой реакции, идущей по неизвестному нам механизму?

1) Из положительных начальных данных нельзя прийти к граничным точкам, т. е. в ходе реакции нельзя получить реакционную смесь, в которой полностью отсутствует хотя бы одно из исходных веществ. (На основе аксиоматики Взя [46] это было показано в работе [47]).

2) граничные точки не могут быть ω -предельными для решений, пачинающихся из положительных начальных данных;

3) отсутствуют затухающие колебания вблизи точки детального равновесия;

4) по заданному положению точки детального равновесия и начальному составу можно, используя описанную выше процедуру, строить область составов, которые не могут возникнуть в ходе реакции.

3.4. Ограничения на нестационарное кинетическое поведение, налагаемые механизмом реакции

Пусть известно положение равновесия и механизм реакции. Можно использовать имеющуюся информацию (список стадий и константы равновесия k_s^+/k_s^-) для построения существенно более сильных, чем термодинамические, ограничений на нестационарное поведение реакции. Не вдаваясь в технические детали, опишем построение этих ограничений на простом примере — для все той же реакции изомеризации *n*-бутенов над окисью алюминия. Разобьем многогранник реакции поверхностями равновесия отдельных стадий. Получившиеся при этом области назовем отсеками (рис. 2.12, а). Внутри каждого из отсеков все стадии идут в определенном направлении — скорость каждой стадии имеет фиксированный знак. Обозначая направление, в котором идет реакция, стрелкой, можно сопоставить каждому отсеку ориентированный граф преимущественных направлений, как изображено на рис. 2.12, а. Здесь $A_1 \rightarrow A_2$, на-

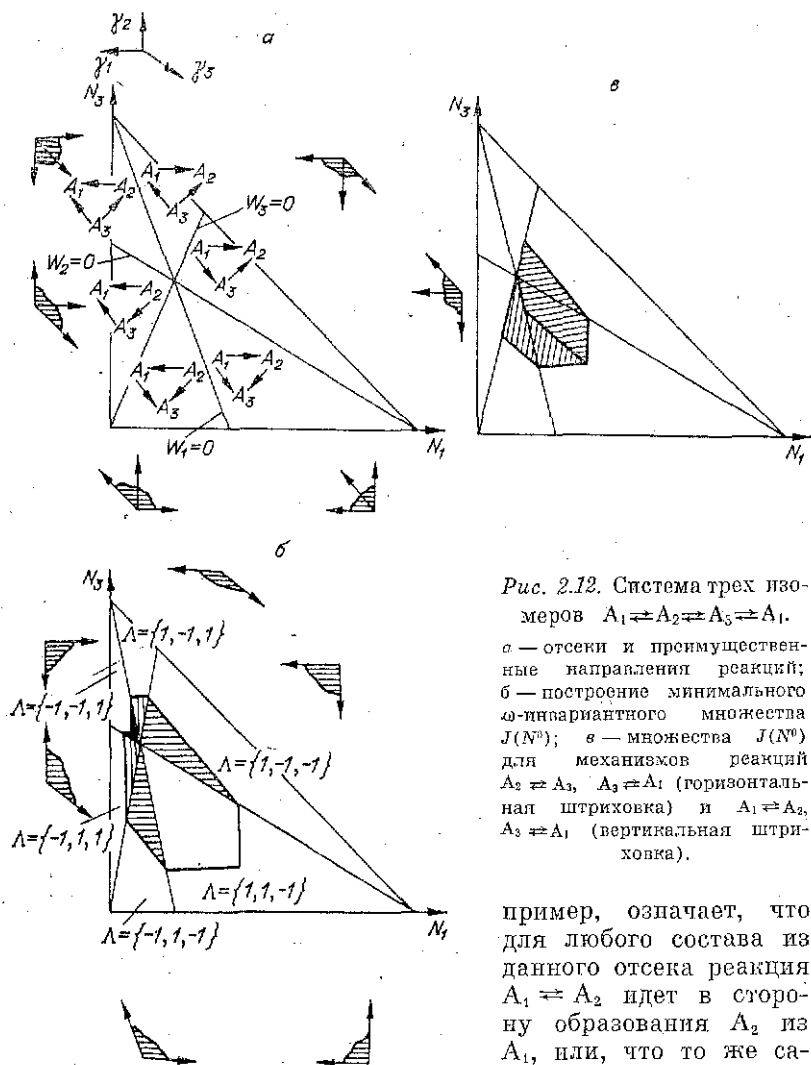
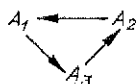
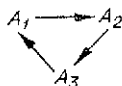


Рис. 2.12. Система трех изомеров $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3 \rightleftharpoons A_1$.

а — отсеки и преимущественные направления реакций; б — построение минимального ω -инвариантного множества $J(N^0)$; в — множества $J(N^0)$ для механизмов реакций $A_2 \rightleftharpoons A_3$, $A_3 \rightleftharpoons A_1$ (горизонтальная штриховка) и $A_1 \rightleftharpoons A_2$, $A_3 \rightleftharpoons A_1$ (вертикальная штриховка).

пример, означает, что для любого состава из данного отсека реакция $A_1 \rightleftharpoons A_2$ идет в сторону образования A_2 из A_1 , или, что то же самое, $w_1 > 0$. Можно за-

метить, что графы для всех отсеков, изображенных на рис. 2.12, ацикличны — нет схем.



Это общий факт. Для мономолекулярных (или псевдомономолекулярных) реакций графы, соответствующие отсекам,

ацикличны. Аналогичное свойство для систем, в которых есть би-, либо тримолекулярные реакции, выглядит несколько более сложно. Его можно сформулировать так: если сопоставить каждому ребру графа преимущественных направлений реакции для какого-либо отсека положительную константу «скорости» k и записать уравнения химической кинетики с такими необратимыми стадиями, то при $t \rightarrow \infty$ будет получена нереагирующая согласно этой схеме смесь. Например, для схемы $A_1 + A_2 \rightarrow A_3$, $A_3 \rightarrow A_2 + A_1$ уравнения будут иметь вид

$$\dot{N}_1 = -k_1 N_1 N_2; \quad \dot{N}_2 = -k_1 N_1 N_2 + k_2 k_3,$$

и при $t \rightarrow \infty$ получим нереагирующую смесь N_2 и N_1 . Граф преимущественных направлений соответствует направлению перехода исходных компонентов в одно вещество либо в смесь нереагирующих компонентов.

Другим способом это свойство можно описать следующим образом: выпуклая оболочка множества стехиометрических векторов для ребер графа преимущественных направлений, записанных как если бы это были прямые реакции стадий, не содержит нуля — не существует таких неотрицательных $\lambda_1, \dots, \lambda_q$, что

$$\lambda_1 + \dots + \lambda_q = 1, \quad \lambda_1 \gamma_1 + \dots + \lambda_q \gamma_q = 0.$$

Можно трактовать это также в терминах двудольного графа механизма реакции (см. § 2).

В каждом отсеке определен знак всех $w_{s,\sigma}$ — известно, какое из неравенств: $w_{s,\sigma} > 0$ или $w_{s,\sigma} < 0$ имеет место для составов, лежащих внутри него. Поэтому в любом отсеке мы можем записать: $\gamma_{s,\sigma} \cdot w_{s,\sigma} = |w_{s,\sigma}| \gamma_{s,\sigma} \cdot \text{sign } w_{s,\sigma}$, где $\text{sign } w_{s,\sigma} = 1$, если $w_{s,\sigma} > 0$ и -1 , если $w_{s,\sigma} < 0$. Величина $\text{sign } w_{s,\sigma}$ определяется только отсеком и не меняется при изменении состава внутри него. Так как константы скорости не известны, $|w_{s,\sigma}|$ также не известно, но мы можем записать:

$$\frac{dN}{dt} = S \sum_s |w_s| \gamma_s \text{sign } w_s + V \sum_\sigma |w_\sigma| \gamma_\sigma \text{sign } w_\sigma.$$

Это означает, что dN/dt лежит в выпуклом конусе, порожденном векторами $\gamma_{s,\sigma}$, $\text{sign } w_{s,\sigma}$: dN/dt есть линейная комбинация этих векторов с положительными коэффициентами. Можно построить такой конус для всех отсеков (см. рис. 2.12, а). Так как $\frac{dN}{dt}$ принадлежит конусу, то для любых начальных условий N^0 можно построить область, в которой лежит решение уравнений кинетики, выходящее

при $t=0$ из этой точки. Для этого следует построить из точки N^0 , как из нуля, выпуклый конус, порожденный векторами $\gamma_{s,\sigma} \text{sign } w_{s,\sigma}$. Продолжив этот конус до границы отсека (см. рис. 2.12, б), необходимо из точек пересечения с границей построить конусы, соответствующие соседним отсекам, и т. д. На рис. 2.12, б показана процедура построения такого множества для системы трех изомеров. Первый конус, восстановленный из N^0 , не заштрихован, множество, полученное на втором шаге от границы соседних отсеков, заштриховано горизонтально, на третьем — вертикально, а на последнем, четвертом, — полностью закрашено в черный цвет. После четвертого шага новых множеств не получается — построение заканчивается. Полученное множество ω -инвариантно и содержит положительную полутраекторию, выходящую из точки N^0 . Конечность процедуры построения — общий факт, верный для любых систем. Его доказательство весьма длинно и здесь не приводится.

Построенное для точки N^0 множество (обозначим его $J(N^0)$) ω -инвариантно для всех систем уравнений химической кинетики, построенных в соответствии с данным механизмом и имеющих N^* точкой равновесия (детально). Более того, оно минимально среди множеств, обладающих этим свойством: если множество, ω -инвариантное для всех систем с данным механизмом реакции и точкой равновесия, содержит N^0 , то оно включает и $J(N^0)$. В общем случае $J(N^0)$ строится так:

1) для каждого отсека выписывается сигнатура — множество чисел $\lambda_{s,\sigma}$ — по одному для каждой стадии, $\lambda_{s,\sigma} = \text{sign } w_{s,\sigma}$; это множество обозначим Λ , а соответствующий замкнутый отсек — P_Λ ; P_Λ состоит из тех N , для которых $\lambda_{s,\sigma} w_{s,\sigma} \geq 0$:

$$P_\Lambda = \{N | \lambda_{s,\sigma} w_{s,\sigma} \geq 0 \text{ для всех } s, \sigma\}. \quad (2.127)$$

2) каждому отсеку P_Λ ставится в соответствие выпуклый конус Q_Λ , порожденный векторами $\lambda_{s,\sigma}$, $\gamma_{s,\sigma}$; этот конус состоит из векторов вида

$$\sum_{s,\sigma} x_{s,\sigma} \gamma_{s,\sigma} \lambda_{s,\sigma}, \text{ где все } x_{s,\sigma} \geq 0, \quad (2.128)$$

а суммирование ведется по всем реакциям (всем значениям s, σ). Необходимо задать конус Q_Λ линейными неравенствами. Это традиционная задача из линейного программирования (см., например, [45]), и мы не будем останавливаться на методах ее решения. Пусть эти неравенства найдены и

имеют вид $l_j^\Lambda(N) \geq 0$, где $l_j^\Lambda(N)$ — линейные однородные функции;

3) строится операция, сопоставляющая каждому замкнутому множеству M из многогранника реакции другое множество $J_0(M)$:

$$J_0(M) = \bigcup_{\Lambda} (((P_{\Lambda} \cap M) + Q_{\Lambda}) \cap P_{\Lambda}). \quad (2.129)$$

Здесь требуется для каждого отсека P_{Λ} найти множество $P_{\Lambda} \cap M$, состоящее из тех точек M , которые лежат в P_{Λ} ; далее необходимо построить множество $(P_{\Lambda} \cap M) + Q_{\Lambda}$. Оно состоит из точек вида $N + q$, где $N \in P_{\Lambda} \cap M$, $q \in Q_{\Lambda}$. Для каждого $N \in P_{\Lambda} \cap M$ множество $N + Q_{\Lambda}$ задается системой неравенств $l_j^\Lambda(y) \geq l_j^\Lambda(N)$, поэтому множество $M + Q_{\Lambda}$ можно описать так: $(P_{\Lambda} \cap M) + Q_{\Lambda} = \{N/\text{существует такое } N' \in P_{\Lambda} \cap M, \text{ что}$

$$l_j^\Lambda(N) \geq l_j^\Lambda(N') \text{ для всех } j\} \quad (2.130)$$

$(P_{\Lambda} \cap M) + Q_{\Lambda}$ состоит из тех N , для которых найдется $N' \in P_{\Lambda} \cap M$, удовлетворяющее условию $l_j^\Lambda(N) \geq l_j^\Lambda(N')$ при любых j . В частности,

$$N^0 + Q_{\Lambda} = \{N/l_j^\Lambda(N) \geq l_j^\Lambda(N^0) \text{ при любом } j\}. \quad (2.131)$$

Внутренние точки $(P_{\Lambda} \cap M)$ можно при построении не учитывать — достаточно брать граничные:

$$(P_{\Lambda} \cap M) + Q_{\Lambda} = \partial(P_{\Lambda} \cap M) + Q_{\Lambda}, \quad (2.132)$$

где ∂ — символ перехода к границе. Если M задано конечным набором неравенств (альтернативных систем неравенств), то и $(P_{\Lambda} \cap M) + Q_{\Lambda}$ также можно задать неравенствами, даже если исходные неравенства уже не линейны. Способ их построения здесь описывать не будем из-за его громоздкости. Построив (описав неравенствами) $(P_{\Lambda} \cap M) + Q_{\Lambda}$, следует взять пересечение этого множества с P_{Λ} (добавить ко всем системам неравенств еще $w_s, \lambda_s, \sigma \geq 0$ при любых s, σ);

4) минимальное замкнутое ϕ -инвариантное множество, содержащее N^0 , строится так: описывают $J_0(\{N^0\})$, потом $J_0(J_0(\{N^0\}))$, потом $J_0(J_0(J_0(\{N^0\})))$ и т. д. Этот процесс оборвется за конечное число шагов. На рис. 2.12, б чистое пространство в обведенной области есть $J_0(\{N^0\})$. Вместе с заштрихованной горизонтально областью оно составляет $J_0(J_0(\{N^0\}))$ — горизонтально заштрихованная часть — точки, принадлежащие $J_0(J_0(\{N^0\}))$, но не лежащие в $J_0(\{N^0\})$. Аналогично вертикально заштрихована

область, содержащаяся в $J_0(J_0(J_0(\{N^0\})))$, не включающаяся в $J_0(J_0(\{N^0\}))$, а покрашена в черный цвет область новых точек в $J_0^4(\{N^0\})$ по сравнению с $J_0(J_0(J_0(\{N^0\})))$. На следующем шаге новых точек не появляется — процесс построения обрывается и $J(N^0) = J_0^4(\{N^0\})$. Справедливости ради надо отметить, что на конечных временах и закрытые системы могут вести себя весьма сложно — просто лишь их предельное поведение. Пример тому — знаменитая реакция Белоусова — Жаботинского [30].

Множества $J(N^0)$ сильно изменяются в зависимости от механизма реакции. Поэтому можно проверить (фальсифицировать) гипотезы о механизмах реакции, используя эти множества: если получена кинетическая кривая $N(t)$, $N(0) = N^0$ и $N(t)$ достоверно (с учетом ошибок эксперимента и принятого уровня достоверности) не лежит в $J(N^0)$, то следует отбросить гипотезу о механизме реакции, согласно которой построено это $J(N^0)$. На рис. 2.12, в изображены множества $J(N^0)$ для системы из двух изомеров и различных гипотез о механизме реакции: двухстадийных механизмов $A_3 \rightleftharpoons A_1$, $A_2 \rightleftharpoons A_3$ (горизонтально заштриховано) и $A_3 \rightleftharpoons A_1$, $A_1 \rightleftharpoons A_2$ (вертикально заштриховано). Очевидны различия между этими множествами — они даже не пересекаются (точнее, пересекаются по границе).

Таким образом, знание механизма реакции и констант равновесия позволяет построить ограничения на нестационарное поведение химической реакции. Эти ограничения существенно сильнее обычных термодинамических. Так как они (в отличие от термодинамических) зависят от механизма реакций, можно проверять их справедливость для экспериментальных кривых и таким образом проверять гипотезы о механизме реакции, не прибегая к вычислению констант скорости реакций.

Заканчивая обсуждение динамики реакций в закрытых системах, можно сделать вывод, что принципиальные проблемы здесь решены: закрытые системы «закрыты». Иное дело — открытые системы. Их исследование сейчас интенсивно развивается. Большой поток работ посвящен анализу всевозможных особенностей динамики (множественность стационарных состояний, автоколебания, стохастические автоколебания) в различных открытых системах. Вряд ли можно говорить о полной ясности в большей части возникающих здесь вопросов.

§ 4. ФОРМАЛИЗМ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ДЛЯ ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ

4.1. Уравнения кинетики для открытых систем

Если в исследуемой системе можно пренебречь пространственными различиями в величинах концентраций реагентов, то пользуются моделью реактора идеального смешения. Строится система уравнений, отражающая протекание исследуемой совокупности реакций при постоянном объеме, и затем в нее добавляется новое слагаемое, которое характеризует обмен веществом с окружающей средой. Пользуются обычно уравнениями для концентраций, которые аналогичны уравнениям для количеств вещества, так как объем системы предполагается постоянным

$$\begin{aligned}\dot{c}^r &= \frac{S}{V} \sum_s \gamma_s^r w_s(c) + \sum_{\sigma} \gamma_{\sigma}^r w_{\sigma}(c^r) + \frac{v_{\text{вх}}}{V} c_{\text{вх}}^r - \frac{v_{\text{вых}}}{V} c^r, \\ \dot{c}^{\text{п}} &= \sum_s \gamma_s^{\text{п}} w_s(c),\end{aligned}\tag{2.133}$$

где $v_{\text{вх}}$ и $v_{\text{вых}}$ — объемные скорости входящего и выходящего потоков реакционной смеси соответственно; $c_{\text{вх}}^r$ — вектор, компонентами которого являются концентрации газовых веществ на входе в реактор.

Часто, рассматривая каталитические реакции, процессами, идущими в газе без участия катализатора, пренебрегают. При этом уравнения (2.133) принимают вид

$$\begin{aligned}\dot{c}^r &= S/V \sum_s \gamma_s^r w_s(c) + (v_{\text{вх}} c_{\text{вх}} - v_{\text{вых}} c^r)/V, \\ \dot{c}^{\text{п}} &= \sum_s \gamma_s^{\text{п}} w_s(c).\end{aligned}\tag{2.134}$$

Зачастую без достаточных оснований предполагают, что $v_{\text{вх}} = v_{\text{вых}}$, а при этом в ходе реакции остаются неизменными и объем, и давление. Строго говоря, любая каталитическая реакция идет с изменением объема — часть газа адсорбируется на поверхности катализатора. Если предполагать давление постоянным, то при этом должно быть $v_{\text{вх}} \neq v_{\text{вых}}$. Изменением объема, связанным с адсорбцией и десорбцией, иногда можно пренебречь, особенно в стационарных условиях. Рассматривая нестационарное поведение, следует помнить, что, вообще говоря, $v_{\text{вх}} \neq v_{\text{вых}}$. Особенно сильно проявляется это различие при рассмотрении систем с малым количеством газа или большой поверхностью катализатора, а также при изучении «слабо открытых» систем (см. ниже).

Можно попытаться определить $v_{\text{вых}}$ из уравнения состояния при условии постоянства давления

$$P = RT \cdot \sum_i c_i^r = \text{const}; \quad \frac{dP}{dT} = 0. \quad (2.135)$$

В изотермических условиях получим из (2.134)

$$v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} \frac{RT}{P} \sum c_{\text{вх},i}^r + S \frac{RT}{P} \sum_s \left(w_s(c) \sum_i \gamma_{s,i}^r \right). \quad (2.136)$$

Обычно нормируют входные концентрации следующим естественным образом:

$$\sum_i c_{\text{вх},i}^r = P/RT. \quad (2.137)$$

При этом выражение (2.136) для $v_{\text{вых}}$ принимает вид

$$v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} + S \frac{RT}{P} \sum_s \left(w_s(c) \sum_i \gamma_{si}^r \right). \quad (2.138)$$

Обозначим

$$V_s = \frac{RT}{P} \sum_i \gamma_{si}^r, \quad (2.139)$$

где V_s — изменение объема газа в s -й стадии (при единичной скорости стадии).

С учетом (2.138) уравнения кинетики (2.134) можно записать в виде

$$\dot{c}^r = \frac{S}{V} \sum_s w_s(c) (\gamma_s^r - V_s c^r) + v_{\text{вх}} (c_{\text{вх}} - c^r)/V, \quad (2.140)$$

$$\dot{c}^n = \sum_s w_s(c) \gamma_s^n.$$

Эти уравнения применимы только тогда, когда найденное согласно (2.138) значение $v_{\text{вых}}$ неотрицательно:

$$v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} + S \sum_s w_s(c) V_s \geq 0. \quad (2.141)$$

Условие (2.141) автоматически выполняется в том случае, когда $v_{\text{вх}}$ достаточно велико:

$$v_{\text{вх}} > S \cdot \max \left(- \sum_s w_s(c) V_s \right), \quad (2.142)$$

где максимум берется по всем возможным при данном давлении и балансных ограничениях значениям концентраций.

Если же условие (2.142) не выполняется, то при реше-

нии (2.134) может встретиться такая ситуация, когда $v_{\text{вх}} < 0$. В этом случае уменьшение объема смеси за счет реакции происходит быстрее его возможного прироста за счет притока вещества извне. Можно избавиться от отрицательного значения $v_{\text{вх}}$, оставаясь в рамках данной модели, но, полагая $v_{\text{вх}} = 0$ при

$$v_{\text{вх}} + S \sum_s w_s(c) V_s < 0, \quad (2.143)$$

либо следует модифицировать модель. Например, можно дополнить (2.134) уравнениями, отражающими гидравлическое сопротивление системы.

Покажем, что в стационарном состоянии, найденном согласно (2.134), (2.138), условие (2.142) неотрицательности $v_{\text{вх}}$ выполняется. Если $\dot{c}^r = \dot{c}^n = 0$, то, согласно (2.134), (2.138),

$$\begin{aligned} c^r \left(\frac{S}{V} \sum_s w_s V_s + v_{\text{вх}}/V \right) &= \frac{S}{V} \sum_s \gamma_s^r w_s + c_{\text{вх}} v_{\text{вх}}/V, \\ 0 &= \frac{S}{V} \sum_s \gamma_s^n w_s. \end{aligned} \quad (2.144)$$

Векторы γ_s должны удовлетворять балансным ограничениям. Например, $\sum_{i=1}^n m_i \gamma_{si} = 0$, где m_i — молекулярный вес вещества A_i , если A_i — компонента газовой фазы и m_i — молекулярный вес поверхностного вещества за вычетом молекулярного веса катализатора $\left(\sum_{i=1}^n m_i N_i \right)$ — полная масса газа в системе и адсорбированного газа). Используя это ограничение и складывая равенства (2.144) с коэффициентами m_i , получим

$$\sum_i m_i c_i^r \left(\frac{S}{V} \sum_s w_s V_s + v_{\text{вх}}/V \right) = (v_{\text{вх}}/V) \sum_i m_i c_{i \text{ вх}}$$

или

$$\rho^r \left(\frac{S}{V} \sum_s w_s V_s + v_{\text{вх}}/V \right) = \rho_{\text{вх}}^r v_{\text{вх}}/V,$$

где ρ^r и $\rho_{\text{вх}}^r$ — плотности газа в реакторе и на входе в реактор соответственно. Если $v_{\text{вх}} \rho_{\text{вх}}^r \neq 0$ (а равенство нулю означает закрытость системы), то и $\rho^r \neq 0$, и мы получим для

стационарного состояния связь между $v_{\text{вх}}$ и $v_{\text{вых}}$:

$$v_{\text{вх}}^{-1} S \Sigma w_s V_s = v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} \rho_{\text{вх}}^{\Gamma} / \rho^{\Gamma}. \quad (2.145)$$

Это соответствует тому, что в стационарном случае входящий и выходящий потоки массы равны.

Таким образом, исследуя стационарные состояния, можно пользоваться формулой (2.138) без ограничений — она не приведет к отрицательным значениям $v_{\text{вых}}$.

Приведем в качестве примеров уравнения, соответствующие двум каталитическим реакциям — простейшей реакции каталитической изомеризации и реакции окисления CO (на платине).

Пример 4. Список веществ $A_1 = A$; $A_2 = B$; $A_3 = Z$; $A_4 = AZ$; $A_5 = BZ$; механизм реакции: 1) $A + Z \rightleftharpoons AZ$; 2) $AZ \rightleftharpoons BZ$; 3) $BZ \rightleftharpoons B + Z$ или в обозначениях A_{1-5} : $A_1 + A_3 \rightleftharpoons A_4$; $A_4 \rightleftharpoons A_5$; $A_5 \rightleftharpoons A_2 + A_3$. Согласно закону действующих поверхностей $w_1 = k_1^+ c_1 c_3 - k_1^- c_4$; $w_2 = k_2^+ c_4 - k_2^- c_5$; $w_3 = k_3^+ c_5 - k_3^- c_2 c_3$. Ограничений на константы, связанных с принципом детального равновесия, нет — все векторы γ , линейно-независимы:

$$\gamma_1^{\Gamma} = \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \gamma_2^{\Gamma} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \gamma_3^{\Gamma} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix};$$

$$\gamma_1^{\Pi} = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \gamma_2^{\Pi} = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad \gamma_3^{\Pi} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}.$$

$$\dot{c}^{\Gamma} = \frac{S}{V} (\gamma_1^{\Gamma} w_1 + \gamma_2^{\Gamma} w_2 + \gamma_3^{\Gamma} w_3) + v_{\text{вх}} c_{\text{вх}}^{\Gamma} / V - v_{\text{вых}} c^{\Gamma} / V;$$

$$\dot{c}^{\Pi} = \gamma_1^{\Pi} w_1 + \gamma_2^{\Pi} w_2 + \gamma_3^{\Pi} w_3;$$

или

$$\dot{c}_1 = -S/V \cdot w_1 + v_{\text{вх}} c_{1\text{вх}} / V - v_{\text{вых}} c_1 / V;$$

$$\dot{c}_2 = S/V w_3 + v_{\text{вх}} c_{2\text{вх}} / V - v_{\text{вых}} \cdot c_2 / V;$$

$$\dot{c}_3 = -w_1 + w_3;$$

$$\dot{c}_4 = w_1 - w_3;$$

$$\dot{c}_5 = w_2 - w_3.$$

В отличие от закрытой системы (см. § 2) законом сохранения, включающим количества газа, пользоваться нельзя. Система открыта по газу и именно поэтому нельзя пользо-

ваться балансом $c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + c_5 = \text{const}$. Что касается закона сохранения катализатора $c_3 + c_4 + c_5 = \text{const}$, то он остается в силе, потому что катализатор не вводится в систему и не выводится из нее.

Выражение (2.138) для $v_{\text{вых}}$ принимает вид

$$v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} + S(V_1 w_1 + V_3 w_3),$$

во второй стадии объем сохраняется — газ в ней совсем не участвует. Изменения объема V_1 и V_3 в 1-й и 3-й стадиях равны

$$V_1 = -RT/P; \quad V_3 = RT/P.$$

Окончательно $v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} - w_1 RTS/P + w_3 RTS/P$ (напомним, что мы приняли нормировочное условие (2.139): $\sum c_{\text{вх}} = P/RT$).

Предположение о постоянстве общего давления газа в реакторе идеального смешения дает еще один закон сохранения: $c_1 + c_2 = \text{const}$.

Законы сохранения количества катализатора $c_3 + c_4 + c_5 = b_1 = \text{const}$ и давления газа $c_1 + c_2 = b_2 = \text{const}$ совместно с естественными условиями неотрицательности c_i определяют выпуклый многогранник. Этот многогранник, выделенный фиксированными значениями балансов, в данном случае — баланса катализатора и баланса давления — балансный многогранник D_0 . В отличие от многогранника D балансный многогранник D_0 устроен, как правило, довольно просто (формально D_0 — частный случай многогранника реакции). Если существует всего один вид активных центров катализатора и соответственно один закон сохранения с участием концентраций промежуточных соединений, то D_0 есть произведение двух симплексов $D_{0(\text{газ})} \cdot D_{0(\text{кат.})}$. Размерности $D_{0(\text{газ})}$ и $D_{0(\text{кат.})}$ меньше на единицу числа соответствующих веществ — газообразных или на поверхности катализатора. Так, в рассматриваемом случае D_0 состоит из векторов

$$c = \begin{pmatrix} c^r \\ c^п \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{pmatrix},$$

причем вектор $c^r = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$ лежит в симплексе $D_{0(\text{газ})}$, а $c^п = \begin{pmatrix} c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{pmatrix}$ — в симплексе $D_{0(\text{кат.})}$. $D_{0(\text{газ})}$ состоит из тех $\begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix}$,

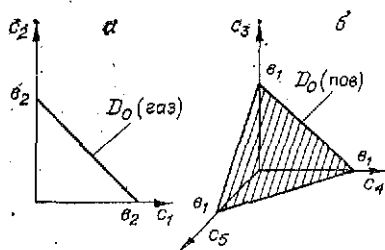


Рис. 2.13. Балансные многогранники для реакции каталитической изомеризации (а — для газа, б — для поверхностных соединений).

для которых $c_1 + c_2 = b_2$, $c_1 \geq 0$, $c_2 \geq 0$ (рис. 2.13, а),

а $D_{0(\text{пов.})}$ — из тех $\begin{pmatrix} c_3 \\ c_4 \\ c_5 \end{pmatrix}$, для которых $c_3 + c_4 + c_5 = b_1$, $c_3 \geq 0$,

$c_4 \geq 0$, $c_5 \geq 0$ (рис. 2.13, б); $D_{0(\text{газ})}$ — одномерный симплекс (отрезок); $D_{0(\text{пов.})}$ — двумерный симплекс (треугольник).

Пример 5. Реакция каталитического окисления СО на Pt. Список веществ — $A_1 = \text{O}_2$, $A_2 = \text{CO}$, $A_3 = \text{CO}_2$, $A_4 = \text{Pt}$, $A_5 = \text{PtO}$, $A_6 = \text{PtCO}$. В качестве детального механизма примем объединение механизмов ударного (Или — Ридила) и адсорбционного (Ленгмюра — Хиншельвуда): 1) $A_1 + 2A_4 \rightleftharpoons 2A_5$; 2) $A_2 + A_4 \rightleftharpoons A_6$; 3) $A_5 + A_6 \rightarrow A_3 + 2A_4$; 4) $A_2 + A_5 \rightarrow A_3 + A_4$.

Ограничения на константы скорости, накладываемые принципом детального равновесия (см. § 3), здесь выполнены — стадии 3 и 4 одновременно приняты необратимыми. Стехиометрические векторы стадий есть

$$\begin{aligned} \gamma_1^r &= \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; & \gamma_2^r &= \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}; & \gamma_3^r &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}; & \gamma_4^r &= \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}; \\ \gamma_1^п &= \begin{pmatrix} -2 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}; & \gamma_2^п &= \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}; & \gamma_3^п &= \begin{pmatrix} 2 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}; & \gamma_4^п &= \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Согласно закону действующих поверхностей,

$$\begin{aligned} w_1 &= k_1^+ c_1 c_4^2 - k_1^- c_5^2; & w_2 &= k_2^+ c_2 c_4 - k_2^- c_6; \\ w_3 &= k_3 c_5 c_6; & w_4 &= k_4 c_2 c_5. \end{aligned}$$

Уравнения кинетики для этой системы имеют вид

$$\begin{aligned} \dot{c}^r &= S/V (\gamma_1^r w_1 + \gamma_2^r w_2 + \gamma_3^r w_3 + \gamma_4^r w_4) + v_{\text{вх}} c_{\text{вх}}^r / V - v_{\text{вых}} c^r / V; \\ \dot{c}^п &= \gamma_1^п w_1 + \gamma_2^п w_2 + \gamma_3^п w_3 + \gamma_4^п w_4, \end{aligned}$$

или

$$\dot{c}_1 = S/V (-w_1 \quad \quad \quad) + v_{\text{вх}} c_{1\text{вх}}/V - v_{\text{вых}} c_1/V;$$

$$\dot{c}_2 = S/V (\quad -w_2 \quad \quad -w_4) + v_{\text{вх}} c_{2\text{вх}}/V - v_{\text{вых}} c_2/V;$$

$$\dot{c}_3 = S/V (\quad \quad w_3 \quad \quad + w_4) + v_{\text{вх}} c_{3\text{вх}}/V - v_{\text{вых}} c_3/V;$$

$$\dot{c}_4 = -2w_1 - w_2 + 2w_3 \quad + w_4$$

$$\dot{c}_5 = 2w_1 \quad \quad - w_3 \quad \quad - w_4$$

$$\dot{c}_6 = \quad \quad w_2 - w_3$$

Выражение для $v_{\text{вых}}$ есть

$$v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} + S(w_1 V_1 + w_2 V_2 + w_3 V_3 + w_4 V_4), \\ V_1 = -RT/P, \quad V_2 = -RT/P, \quad V_3 = RT/P, \quad V_4 = 0.$$

Окончательно $v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} + S \frac{RT}{P} (-w_1 - w_2 + w_3)$ (напомним, что здесь и далее в этом параграфе мы принимаем нормировочное условие (2.139) — $\sum_i c_{i\text{вх}}^r = P/RT$).

Законы сохранения концентрации катализатора и давления газа выражаются так: $c_4 + c_5 + c_6 = b_1 = \text{const}$; $c_1 + c_2 + c_3 = b_2 = \text{const}$. В соответствии с этим балансный многогранник — произведение двух двумерных симплексов (треугольников).

4.2. «Слабо открытые» системы

В литературе иногда встречаются высказывания, смысл которых таков: при стремлении скорости притока (и соответственно оттока) вещества к нулю открытая система стремится к соответствующей закрытой, реализуя аналогичное динамическое поведение. В действительности это не вполне точно. Даже правые части уравнений для реактора идеального смешения (2.140) обычно не стремятся к правым частям уравнений для соответствующей закрытой системы — в последних отсутствуют слагаемые $S/V \sum_s w_s(c) V_s c^r$. Исключение составляет тот случай, когда все V_s равны нулю — все реакции идут с сохранением объема (число молекул газа в стехиометрическом уравнении справа и слева одно и то же для всех стадий). Для каталитических реакций это никогда не бывает верным — всегда есть стадии с

изменением объема — например, стадии адсорбции. Но и в том случае, когда все $V_s = 0$, переход от закрытых систем к открытым нельзя считать непрерывным. Это связано с тем, что в закрытой системе есть балансовые соотношения — линейные законы сохранения, а в открытой даже при малых скоростях потока не выполняются те балансовые соотношения, в которых участвуют компоненты газовой фазы. Этот факт можно выразить следующим образом: при переходе от открытых систем к закрытым происходит бифуркация, точка $v_{\text{вх}} = 0$ есть точка бифуркации.

Рассмотрим открытые системы при малых $v_{\text{вх}}$ в два этапа. Вначале предположим, что и $v_{\text{вх}}$, и $v_{\text{вых}}$ малы и зависят от времени, но так, что давление газа в реакторе не опускается ниже некоторого P_{min} и не поднимается выше P_{max} . $P_{\text{max}} > P > P_{\text{min}}$ или (что то же самое) $b_{\text{max}} > \sum c_i^{\text{r}} > b_{\text{min}} > 0$, где $b_{\text{min}} = P_{\text{min}}/RT$, а $b_{\text{max}} = P_{\text{max}}/RT$. Это вполне соответствует реальной ситуации — даже при желании невозможно добиться давления в реакторе, равного нулю, либо превосходящего некоторое очень большое P_{max} .

Уравнения кинетики в «слабо» открытых системах будут иметь вид ³⁾

$$\begin{aligned} \dot{c}^{\text{r}} &= c/V \sum_s \gamma_s^{\text{r}} w_s(c) + v_{\text{вх}}(t) c_{\text{вх}}/V - v_{\text{вых}}(t) c^{\text{r}}/V; \\ \dot{c}^{\text{n}} &= \sum_s \gamma_s^{\text{n}} w_s(c), \end{aligned} \quad (2.146)$$

где, согласно предположению $v_{\text{вх}} \sum c_i^{\text{вх}} < \varepsilon$, $v_{\text{вых}} \sum c_i^{\text{r}} < \varepsilon$.

Пусть G — функция Ляпунова, соответствующая закрытой системе при постоянном объеме (см. § 3). Исследуем поведение на решениях (2.146):

$$\dot{G} = -S \sum_s w_s \ln \frac{w_s^+}{w_s^-} + \sum_i \frac{\partial G}{\partial c_i^{\text{r}}} (v_{\text{вх}} c_{\text{вх}i}/V - v_{\text{вых}} c_i/V). \quad (2.147)$$

Используя условие малости $v_{\text{вх}} \sum_i c_{\text{вх}i}$ и $v_{\text{вых}} \sum_i c_{\text{вых}i}$, из (2.147) получим

$$\dot{G} \leq -S \sum_s w_s \ln \frac{w_s^+}{w_s^-} + \varepsilon \sum_i \left| \frac{\partial G}{\partial c_i^{\text{r}}} \right|. \quad (2.148)$$

В каждом многограннике реакций область, заданная нера-

³⁾ Мы проводим рассмотрение для реакций на поверхности. Общий случай исследуется аналогично.

$$-S \sum_s w_s(c) \ln \frac{w_s^+(c)}{w_s^-(c)} + \varepsilon \sum_i \left| \frac{\partial G}{\partial c_i^r} \right| < 0, \quad (2.149)$$

содержит весь многогранник реакций, кроме некоторой ε -малой окрестности точки детального равновесия и, быть может, малой окрестности некоторых точек границы многогранника. Последнее обстоятельство связано с тем, что $\frac{\partial G}{\partial c_i^r} = V \ln(c_i^r/c_i^{r*})$ и стремится к ∞ при $c_i^r \rightarrow 0$. Предпо-

ложим, что у системы нет граничных точек равновесия (это существенно). Тогда существуют такие $t_0 > 0$, $r > 0$, что в любом многограннике реакции, для некоторых точек которого выполняются неравенства $b_{\max} > \sum_i c_i^r > b_{\min}$, реше-

ние уравнений кинетики закрытой системы $c(t)$ с начальными условиями $c(0)$, лежащими в этом многограннике, принадлежит при $t > t_0$ области, задаваемой неравенством вида $G(c) < \delta$ и отстоящей от границы многогранника более чем на r . Это следует из того, что при отсутствии граничных точек равновесия положительная точка детального равновесия — единственно возможная ω -предельная точка для решений уравнений химической кинетики, описывающих закрытую систему. Известно (см. любой курс по дифференциальным уравнениям, например [5]), что решения дифференциальных уравнений на конечном отрезке времени непрерывно зависят от правых частей — мало изменяются при малом изменении правой части. Поэтому можно найти такое $\varepsilon_0 > 0$, что при $0 < \varepsilon < \varepsilon_0$ решение уравнений (2.146), описывающих «слабо открытую систему», лежит при $t > t_0$ (а значит, и при $t = t_0$, так как выбор начала отсчета времени ничего не меняет) в области, задаваемой в соответствующем $c(t_0)$ многограннике реакции неравенством вида $G(c) < \delta'$ (δ' уже может отличаться от δ) и отстоящей от границы многогранника более чем на $r/2$ (можно взять для оценок и любое другое положительное число, меньшее r). Это можно понять следующим образом: решение уравнений для открытой системы (2.146) тем ближе (на отрезке $[0, t_0]$) к соответствующему решению уравнений для закрытой системы, чем меньше ε . Выбирая достаточно малое ε , можно добиться того, что $c(t_0)$ для открытой системы попадет в «заказанную область», задаваемую любым наперед выбранным неравенством $G(c) < \delta'$ с $\delta' > \delta$.

Можно описать такие области во всех многогранниках реакции одним неравенством. Для этого напомним (§ 3),

что мы строили $G(c)$, используя произвольную точку детального равновесия, не обязательно лежащую в рассматриваемом многограннике реакции, и показывали, что эта функция есть функция Ляпунова в любом многограннике реакции. Введем теперь еще одну функцию Ляпунова, отличающуюся от предыдущей в каждом многограннике реакции на константу, зависящую, однако, от многогранника. Зададим функцию $c^*(c)$, значение которой есть точка детального равновесия, отвечающая начальным условиям c (лежащая в том же многограннике реакции). Определим

$$\tilde{G}(c) = G(c) - G(c^*(c)). \quad (2.150)$$

Теперь $\tilde{G}(c^*) = 0$ для любой точки детального равновесия c^* , независимо от того, в каком многограннике реакции она находится. Пользуясь непрерывной зависимостью решения $c(t)$ уравнений (2.146) от правой части этих уравнений, можно указать для любого $\delta > 0$ такие $t_0 > 0$ и $\varepsilon_0 > 0$, что при $t > t_0$ $0 < \varepsilon < \varepsilon_0$ решение $c(t)$ лежит в области, задаваемой неравенством $\tilde{G}(c) < \delta$.

Точки детального равновесия образуют поверхность во множестве положительных векторов. Множество, создаваемое неравенством $\tilde{G}(c) < \delta$, есть некоторая окрестность этой поверхности, сужающаяся к ней при $\delta \rightarrow 0$. Решение уравнений (2.146) при достаточно малых ε ведет себя вначале как для закрытой системы. За конечное время оно попадает в малую окрестность поверхности точек детального равновесия, оставаясь при этом близким к решению для закрытой системы. В этой окрестности движение определяется уже обменом вещества с окружением, и оно может быть при наших предположениях весьма сложным. Однако решение никогда не выйдет из этой области, если ε достаточно мало. Здесь мы считали, что в закрытой системе граничные точки равновесия отсутствуют. Если они есть, то, открывая систему, можно их сделать устойчивыми. Объем их области притяжения стремится к нулю при $\varepsilon \rightarrow 0$. Так, и наличие граничных точек может быть причиной бифуркации при «открывании» системы.

Разберем теперь тот случай, когда система гомогенна, $v_{\text{вх}}$ и $v_{\text{вых}}$ малы и постоянны: $v_{\text{вх}} = \text{const}$, $v_{\text{вых}} = \text{const}$. Пусть $b(c)$ — сохраняющаяся в закрытой системе линейная функция концентраций. Тогда в открытой системе

$$\frac{db(c)}{dt} = v_{\text{вх}}b(c_{\text{вх}}) - v_{\text{вых}}b(c), \quad (2.151)$$

а все слагаемые, содержащие γ_s , w_s , обращаются в нуль в соответствии с законом сохранения $b(c) = \text{const}$ в закры-

той системе. Соотношение (2.151) есть дифференциальное уравнение относительно $b(c)$, решив которое, получим

$$b(c(t)) = v_{\text{вх}} b(c_{\text{вх}})/v_{\text{вых}} + e^{-v_{\text{вых}} \cdot t} (b(c(0)) - v_{\text{вх}} b(c_{\text{вх}})/v_{\text{вых}}). \quad (2.152)$$

При $t \rightarrow \infty$ $b(c(t)) \rightarrow v_{\text{вх}} \cdot b(c_{\text{вх}})/v_{\text{вых}}$, и этот результат не зависит от малости $v_{\text{вх}}$ и $v_{\text{вых}}$ — требуется только их постоянство и гомогенность системы. Если $v_{\text{вх}}$ и $v_{\text{вых}}$ достаточно малы и $c(0)$ не является граничной точкой детального равновесия, то при $t \rightarrow \infty$ движение происходит в малой окрестности точки детального равновесия, расположенной внутри многогранника реакции, который соответствует балансным соотношениям

$$b(c) = b(c_{\text{вх}}) v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}}. \quad (2.153)$$

Нам известно, что точка детального равновесия устойчива по линейному приближению (см. § 3). Отсюда из (2.152), (2.153) получаем: решение уравнений кинетики для гомогенной системы при достаточно малых $v_{\text{вх}}$ и $v_{\text{вых}}$ стремится при $t \rightarrow \infty$ к единственной стационарной точке, расположенной внутри многогранника реакции с балансными соотношениями (2.153) в малой окрестности положительной точки детального равновесия. Если в $b(c(0)) = b(c_{\text{вх}}) v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}}$, то при малых $v_{\text{вх}}$, $v_{\text{вых}}$ функция $c(t)$ близка к зависимости концентраций от времени для соответствующей закрытой системы. Точнее, если $v_{\text{вх}} \rightarrow 0$, $v_{\text{вых}} \rightarrow 0$, $v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}}$, $c(0)$, $c_{\text{вх}} = \text{const}$, $c(0)$ не является граничной точкой детального равновесия, то $\max \|c(t) - c_3(t)\| \rightarrow 0$, где $c_3(t)$ — решение уравнений кинетики для закрытой системы, $c_3(0) = c(0)$, $\|\cdot\|$ — евклидова норма в пространстве концентраций.

4.3. Стабилизация при большой скорости потока

Для гомогенных (полностью проточных) открытых систем стационарная точка становится единственной и устойчивой и при очень большой постоянной скорости потока [49]. В этом случае концентрации компонент в газовой фазе быстро становятся почти постоянными, а их отношения — близкими к отношению концентраций во входящей смеси. Этот факт не зависит от конкретного вида функций $w(c)$. Для его доказательства рассмотрим систему (2.140) в балансном многограннике D_0 . Так как $v_{\text{вх}}$ очень велико, то неравенство (2.142) выполняется автоматически, и можно записать:

$$\dot{c} = F(c) + v_{\text{вх}}(c_{\text{вх}} - c)/V, \quad (2.154)$$

где $F(c)$ не зависит от $v_{\text{вх}}$:

$$F(c) = \sum_{\sigma} w_{\sigma} \left(\gamma_{\sigma} - \frac{RT}{P} \left(\sum_i \gamma_{\sigma i} \right) c \right).$$

Так как D_0 — выпуклое ограниченное ω -инвариантное множество, в нем существует хотя бы одна стационарная точка системы (2.154). Заметим, что если, начиная с некоторого $v_{\text{вх}}$, для любых двух различных и лежащих в D_0 решений (2.154) $c^1(t)$, $c^2(t)$ функция $\|c^1(t) - c^2(t)\|$ — монотонно убывающая до нуля, то стационарное состояние единственно и любое лежащее в D_0 решение стремится к этому стационарному состоянию при $t \rightarrow \infty$. Расстояние до этой точки и будет глобальной функцией Ляпунова для (2.154) в D_0 . Исследуем, при каких значениях $v_{\text{вх}}$ функция $\|c^1(t) - c^2(t)\|$ монотонно убывает. Запишем:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \|c^1(t) - c^2(t)\|^2 &= (c^1(t) - c^2(t), F(c^1) - F(c^2)) - \\ &- \|c_1(t) - c_2(t)\|^2 v_{\text{вх}}/V < 0. \end{aligned} \quad (2.155)$$

Здесь $(,)$ — обычное скалярное произведение — сумма по координатным произведениям: $(x, y) = \sum x_i y_i$, $\| \|^2 = (,)$.

Поскольку неравенство (2.155) должно выполняться для сколь угодно близких c^1, c^2 , получаем

$$(\Delta c, F'_c \Delta c) - (\Delta c, \Delta c) v_{\text{вх}}/V < 0, \quad (2.156)$$

где Δc — любой ненулевой вектор, удовлетворяющий условию $\sum_i \Delta c_i = 0$, так как векторам концентраций c^1, c^2 должно соответствовать одно давление (они лежат в одном D_0); $F'_c = \left[\frac{\partial F_i}{\partial c_j} \right]$ — матрица частных производных в точке c .

Ввиду выпуклости D_0 (здесь он просто симплекс) локальное условие (2.156) является и достаточным для справедливости (2.155). Неравенство (2.156) выполняется, если наибольшее собственное число λ_{max} матрицы $\frac{1}{2}(F'_c + F'^{\text{T}}_c)$ меньше $v_{\text{вх}}/V$ при любом c из D_0 :

$$\lambda_{\text{max}} \left[\frac{1}{2} (F'_c + F'^{\text{T}}_c) \right] < v_{\text{вх}}/V \text{ для любого } c \in D_0. \quad (2.157)$$

Точной формулы для верхней грани таких λ_{max} в D_0 указать невозможно, поэтому для каждой кинетической модели лучше искать $v_{\text{вх}}$ отдельно, используя для проверки устойчиво-

сти матрицы

$$\frac{1}{2} (F'_c + F'^{\top}_c) - (v_{\text{вх}}/V) \cdot 1,$$

скажем, неравенства Рауса — Гурвица.

Можно дать и более простые оценки $v_{\text{вх}}$, при которых выполняется неравенство (2.157) и в D_0 есть единственная и устойчивая в целом стационарная точка. Для этого воспользуемся теоремой Гирша [50, с. 185]:

$$|\lambda_{\text{max}}| < \frac{1}{2} n \max_{i,j} \left| \frac{\partial F_i}{\partial c_j} + \frac{\partial F_j}{\partial c_i} \right| \quad (1 \leq i, j \leq n)$$

(напомним, что n — число веществ).

Отсюда следует, что достаточным условием справедливости (2.157) является

$$v_{\text{вх}} > (V/2) \cdot n \max_{i,j,c} \left| \frac{\partial F_i}{\partial c_j} + \frac{\partial F_j}{\partial c_i} \right| \quad (1 \leq i, j \leq n, c \in D_0).$$

Можно использовать и другие оценки собственных чисел (см. [50, с. 185—222]).

Таким образом, если скорость потока в полностью проточной (гомогенной) системе больше некоторой, то в балансном многограннике существует единственная стационарная точка, которая устойчива в целом — каждое лежащее в D_0 решение уравнений кинетики (2.154) стремится к ней при $t \rightarrow \infty$. Заметим, что критическое значение скорости потока, при которой достигается этот эффект, может зависеть от выбора балансного многогранника (давления газа).

Для гетерогенных систем аналогичное утверждение, вообще говоря, неверно. Действительно, значения концентраций газа быстро становятся близкими к некоторым величинам, определяемым балансными соотношениями и отношениями концентраций во входящем потоке газа. Однако в малой окрестности около этого значения возможно любое динамическое поведение — множественность стационарных состояний, автоколебания и т. п. Состояние же поверхности может изменяться весьма сложным образом. Образно говоря, нетривиальность динамики гетерогенной системы нельзя «подавить» (большим потоком).

§ 5. КВАЗИСТАЦИОНАРНОСТЬ

Гипотеза квазистационарности, введенная в практику более 60 лет тому назад (1913), до сих пор остается излюбленным приемом в работе с уравнениями химической

кинетики. Коротко (и не вполне строго) ее наиболее употребительный вариант можно сформулировать так: концентрации одних (обычно промежуточных) соединений в ходе реакции являются функциями концентраций других (обычно наблюдаемых) веществ, «подстраиваясь» к их значениям так, как если бы те были стационарными.

Обычно эту гипотезу связывают с именами М. Боденштейна и Н. Н. Семенова. Последний ввел понятие частичной квазистационарности, осуществляющейся не по всем промежуточным веществам. Е. Христиансен излагает историю вопроса так: «...первым, кто применил эту теорию, были С. Чепмен, а полугода спустя о ней упоминает Боденштейн в своей статье, посвященной реакции водорода с хлором. Он с такой энергией проводил свои взгляды, что теорию не без оснований связывают с его именем» [76].

В 1940 г. Д. А. Франк-Каменецкий предпринял попытку сформулировать математические условия применимости этого метода [51]. В строгой постановке вопрос о математическом статусе гипотезы квазистационарности был сформулирован Саясовым и Васильевой [52] на основе теории сингулярно возмущенных дифференциальных уравнений.

Обоснование гипотезы квазистационарности строится на наличии в исходной системе дифференциальных уравнений малого параметра ε , который стоит перед некоторыми производными. Такую систему будем записывать в виде

$$\dot{x} = f(x, y); \quad \varepsilon \dot{y} = g(x, y). \quad (2.158)$$

Иногда, чтобы привести исследуемую систему к такому виду, требуется перейти к новым (обычно безразмерным) переменным либо изменить масштаб времени. Так, например, если исходная система имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = \varepsilon f(x, y); \quad \frac{dy}{dt} = g(x, y),$$

то, полагая $\tau = \varepsilon t$, получаем $\frac{dx}{d\tau} = \varepsilon \frac{dx}{dt}$, $\frac{dy}{d\tau} = \varepsilon \frac{dy}{dt}$ и $\frac{dx}{d\tau} = f(x, y)$; $\varepsilon \frac{dy}{d\tau} = g(x, y)$.

При каждом фиксированном x можно исследовать систему быстрых движений

$$\frac{dy}{d\tau} = \frac{1}{\varepsilon} g(x, y), \quad (2.159)$$

в которых x играет роль параметра. Если решение (2.159) стремится при $t \rightarrow \infty$ к стационарному состоянию $y_{ст}(x)$, то ясно, что, уменьшая $\varepsilon > 0$, можно добиться того, чтобы решение (2.159) приходило в любую данную малую окрест-

ность $y_{cr}(x)$ за любой наперед заданный промежуток времени $T > 0$. Конечно, значение ε , при котором это достигается, в общем случае зависит от начальных условий и параметра x . Если удастся получить оценку такого ε , справедливую для некоторой области X и начальных значений y , то можно утверждать, что при $\varepsilon \rightarrow 0$ решение системы (2.158) стремится, начиная со сколь угодно малого $t_0 > 0$, к решению вырожденной системы

$$\dot{x} = f(x, y_{cr}(x)); \quad g(x, y) = 0, \quad y = y_{cr}(x). \quad (2.160)$$

Это имеет место, естественно, до тех пор, пока решение остается в области x и y , для которой получены указанные оценки ε .

Точные условия, при которых решения полной системы (2.158) стремятся (при $\varepsilon > 0$) к решению вырожденной (2.160), даются теоремой Тихонова [53]. Пусть $y = y_{cr}(x)$ — непрерывное и непрерывно дифференцируемое решение уравнений $g(x, y) = 0$ в некоторой области $x \in X$ и $y_{cr}(x)$ является асимптотически устойчивым в целом стационарным решением системы «быстрых движений» (2.159): $y(t) \rightarrow y_{cr}(x)$ при $t \rightarrow \infty$. Тогда если решение $x = x(t)$ вырожденной системы (2.160) остается в области X при $0 \leq t \leq T$, то для любого $t_0 > 0$ решение полной системы (2.158) ($x(t)$, $y(t)$) стремится к решению вырожденной системы (2.160) ($x(t)$, $y_{cr}(x(t))$) при $\varepsilon \rightarrow 0$ равномерно на отрезке $[t_0, T]$, причем функции $x(t)$ для полной и вырожденной системы стремятся друг к другу равномерно на всем отрезке $[0, T]$.

Отметим одну типичную неточность, встречающуюся в изложении гипотезы квазистационарности для химических систем. Принимают, что скорость изменения количеств промежуточных частиц (быстрая подсистема) стремится к 0 или даже равна 0. Однако это не так — нетрудно получить выражение для $\dot{y}$, дифференцируя соотношение $g(x, y) = 0$ и пользуясь теоремой о неявных функциях, имеем

$$\frac{dg(x, y)}{dt} = \frac{\partial g}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial g}{\partial y} \dot{y} = 0,$$

где $\partial g / \partial x$ и $\partial g / \partial y$ — в общем случае матрицы частных производных $\partial g_i / \partial x_j$, $\partial g_i / \partial y_k$. Предполагаем, что все линейные законы сохранения из (2.158) уже исключены и матрица $\partial g / \partial y$ обратима. Тогда $\dot{y} = - \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)^{-1} \frac{\partial g}{\partial x} \dot{x}$ и не зависит от ε (если ε не входит в правые части). Таким образом, для решения вырожденной системы $\dot{y}$ оказывается такого же порядка, что и $\dot{x}$ (обычно не зависит от ε).

Источником этой ошибки есть, в частности, непонимание того, что для решения вырожденной системы формула $\dot{y} = \frac{1}{\varepsilon} \sum_s \gamma_s^r x_s$ неприменима. Ведь квазистационарность — всего лишь приближение. Для $x(t)$ и $y(t)$ ошибки при обоснованном использовании приближения имеют порядок ε , но в выражении для $\dot{y}$, содержащем большой параметр $1/\varepsilon$, они могут и не быть малыми. Таким образом, скорость изменения концентраций промежуточных веществ не обязательно мала по сравнению со скоростью изменения концентраций наблюдаемых веществ. Мала она может быть (а может и не быть!) по сравнению со скоростью образования и расходования промежуточных веществ, разностью которых она является.

Введение гипотезы квазистационарности мотивировали ранее тем, что концентрации промежуточных веществ малы, а следовательно, малы и скорости их изменения. Но, во-первых, скорости часто и немалы, а во-вторых, из малости концентраций, вообще говоря, не следует малость скоростей — все зависит от соотношения констант скорости. На этом примере можно убедиться, как неточный (даже ошибочный) путь может привести к правильному и полезному результату.

Специфика конкретной системы определяет причину появления малого параметра ε и его вид. Для гомогенных реакций малым параметром обычно принимают отношение констант скоростей различных реакций — одни реакции намного быстрее, чем другие. Именно для такого малого параметра В. М. Васильевым, А. И. Вольпертом и С. И. Худяевым [40] выделен класс уравнений химической кинетики, для которого применение гипотезы квазистационарности корректно. (Ими была рассмотрена закрытая система).

Для каталитических реакций обычно считают быстрыми переменными концентрации промежуточных соединений на поверхности катализатора, а медленными — концентрации реагентов из газовой фазы (в ситуации с глубоким разрежением возможна и «квазистационарность наоборот» — см. ниже). Однако в уравнениях для гетерогенно-каталитической реакции (2.134)

$$\dot{c}^r = S/V \sum_s \gamma_s^r w_s(c) + v_{\text{вх}} c_{\text{вх}}^r / V - v_{\text{вых}} c^r / V;$$

$$\dot{c}^n = \sum_s \gamma_s^n w_s(c)$$

малого параметра вообще-то сразу не видно — S/V может быть и немало, скорости стадий w_s одни и те же как для

газа, так и для катализатора, а векторы $\dot{\gamma}_s$ имеют компоненты со значениями 0, 1, 2 и (редко) 3. Ключом к решению вопроса может служить следующее: количество газа (моль) обычно намного больше количества промежуточных веществ (моль), поэтому, имея близкие по порядку величины скорости изменения, концентрации промежуточных веществ «быстрее» приходят к малой окрестности стационарного состояния (если оно единственно и устойчиво). Принимая, что в реакторе идеального смешения давление постоянно, а закон сохранения катализатора один, запишем:

$$\Sigma c_i^r = b_r = \text{const}; \quad \Sigma c_i^{\pi} = b_{\pi} = \text{const}$$

(более сложная ситуация — несколько законов сохранения и т. п. — рассматривается аналогично).

Обозначим:

$$N_{\text{общ}}^{\pi} = b_{\pi} \cdot S, \quad N_{\text{общ}}^r = b_r \cdot V, \quad (2.161)$$

$$\bar{c}^r = N^r / N_{\text{общ}}^r, \quad \theta = N^{\pi} / N_{\text{общ}}^{\pi}, \quad \varepsilon = N_{\text{общ}}^{\pi} / N_{\text{общ}}^r.$$

При постоянных b_{π} , b_r скорости стадий w_s есть функции от $\bar{c}^r$, θ и не зависят от ε :

$$w_s = k_s^+ \prod (\bar{c}_i^r b_r)^{\alpha_{si}} \prod (\theta_i b_{\pi})^{\alpha_{si}} - k_s^- \prod (\bar{c}_i^r b_r)^{\beta_{si}} \prod (\theta_i b_{\pi})^{\beta_{si}}.$$

Система (2.134) переписывается относительно $\bar{c}$ в виде

$$\dot{\bar{c}}^r = 1/b_{\pi} \cdot \varepsilon \sum_s \gamma_s^r w_s(\bar{c}^r, \theta) + v_{\text{вх}} c_{\text{вх}}^r / N_{\text{общ}}^r - v_{\text{вых}} \bar{c}^r / V, \quad (2.162)$$

$$\dot{\theta} = 1/b_{\pi} \sum_s \gamma_s^{\pi} w_s(\bar{c}^r, \theta).$$

Перейдем к новому масштабу времени $\tau = \frac{\varepsilon}{b_{\pi}} t$. Тогда

$$\frac{d\bar{c}^r}{d\tau} = \sum_s \gamma_s^r w_s(\bar{c}^r, \theta) + (1/S) v_{\text{вх}} c_{\text{вх}}^r - (b_r/S) v_{\text{вых}} \bar{c}^r; \quad (2.163)$$

$$\varepsilon \frac{d\theta}{d\tau} = \sum_s \gamma_s^{\pi} w_s(\bar{c}, \theta).$$

Если при постоянных S , b_{π} , b_r , $\varepsilon \rightarrow 0$, а система «быстрых движений»

$$\frac{d\theta}{d\tau} = \sum_s \gamma_s^{\pi} w_s(\bar{c}, \theta) \quad (2.164)$$

имеет при каждом фиксированном $\bar{c}^r$ единственное и асимптотически устойчивое в целом стационарное состояние, то

применима теорема Тихонова, и, начиная с некоторого ε , можно пользоваться приближением квазистационарности.

Вообще говоря, можно стремиться ε к нулю различными способами, не полагая при этом S , b_n , b_r постоянными. При этом возникает много различных асимптотик. Различия вызваны тем, что w при данных θ , $\bar{c}^r$ зависит от b_n и b_r , а в уравнения «медленных движений» (первая часть (2.163)) входят параметры $1/S$ и b_r/S . Так, например, можно при фиксированных b_r , S , V устремлять к нулю b_n : $b_n \rightarrow 0$. Тогда скорости элементарных реакций, линейных по промежуточным веществам, будут иметь порядок малости ε , если же в реакции принимают участие в качестве исходных реагентов k промежуточных веществ, то порядок малости w — ε^k . Пусть $k_{\min}$ — наименьший порядок по промежуточным веществам, встречающийся в элементарных реакциях рассматриваемого механизма. Тогда, переходя к новому масштабу времени, можно при $\varepsilon \rightarrow 0$ (на конечных отрезках времени) пренебрегать реакциями, имеющими порядок по промежуточным веществам, больший $k_{\min}$, а приближение квазистационарности применимо, если $v_{\text{вх}} = 0$ и у «быстрой» подсистемы (2.164), в которой учитываются только элементарные реакции, имеющие по промежуточным веществам порядок $k_{\min}$, есть для любых $\bar{c}^r$ единственное и асимптотически устойчивое в целом стационарное состояние. Эти асимптотики отвечают случаю «бесконечно разбавленного» или «сильно загрязненного» катализатора (число активных центров на единице поверхности стремится к нулю) и рассматривались детально в работе [54]. Вообще говоря, в этом случае при $\varepsilon \rightarrow 0$ реакция «исчезает» — все $w_s(\bar{c}) \rightarrow 0$, а изменение $\bar{c}^r$ определяется потоком вещества.

Рассмотрим два способа стремления $\varepsilon \rightarrow 0$, при которых реакция «не исчезает». Это увеличение $V(b_n, b_r, S$ постоянны, $N_{\text{общ}}^r \gg N_{\text{общ}}^n$) и увеличение $b_r(V, S, b_n$ постоянны). Первый случай уже рассмотрен — с увеличением V ($N_{\text{общ}}^r \gg N_{\text{общ}}^n$) меняется только коэффициент в (2.163) при $d\theta/d\tau$, а правые части остаются неизменными. Для рассмотрения второго случая $b_r \rightarrow \infty$ (увеличивается давление газа) воспользуемся формулой (2.136), связывающей $v_{\text{вх}}$ и $v_{\text{вых}}$

$$v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} \cdot \frac{b_{r\text{вх}}}{b_r} + (S/b_r) \sum_s w_s \sum_i \gamma_{s,i}^r,$$

где обозначено $b_{r\text{вх}} = b_r(c_{\text{вх}}^r) = \sum_i c_{\text{вх},i}^r$.

Если в элементарной реакции участвуют в качестве исходных реагентов k молекул газа (как правило, $k=0$ ли-

бо 1), то скорость реакции имеет вид $w = b_r^k \cdot w'(\bar{c}^r, \theta)$, где $w'(\bar{c}^r, \theta)$ уже не зависит в явном виде от b_r . Разбивая элементарные реакции на группы, соответствующие разным k , и обозначая скорости для k -й группы $w_{k,s}$, получим

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{c}^r}{d\tau} &= \sum_{k=0} w_{0,s}(\bar{c}^r, \theta) (\gamma_{0,s}^r - V_{0,s} \bar{c}^r) + b_r \sum_{k=1} w'_{1,s}(\bar{c}^r, \theta) (\gamma_{1,s}^r - \\ &\quad - V_{1,s} \bar{c}^r) + b_r^2 \sum_{k=2} \dots + (v_{\text{вх}}/S) b_r v_{\text{вх}} (c_{\text{вх}}^r/b_{\text{вх}}^r - \bar{c}^r) \\ \varepsilon \frac{d\theta}{d\tau} &= \sum_{k=0} w_{0,s}(\bar{c}^r, \theta) \gamma_{0,s}^{\Pi} + b_r \sum_{k=1} w'_{1,s}(\bar{c}^r, \theta) \gamma_{1,s}^{\Pi} + b_r^2 \sum_{k=2} \dots \end{aligned}$$

При $b_r \rightarrow \infty$ реакции, идущие с участием наибольшего числа молекул газа ($k = k_{\text{max}}$), становятся преобладающими.

Выбрав новый масштаб времени $\tau' = b_r^{k_{\text{max}}} \tau$, можно переходить к приближению квазистационарности при $\varepsilon \rightarrow 0$, если «быстрая» подсистема, соответствующая случаю $k = k_{\text{max}}$,

$$\dot{\theta} = \sum_{k=k_{\text{max}}} w'_{k,s}(\bar{c}^r, \theta) \gamma_{k,s}^{\Pi},$$

имеет при любом фиксированном $\bar{c}^r$ единственное и устойчивое в целом стационарное состояние. Более подробный анализ с учетом возможной частичной квазистационарности можно провести аналогично случаю $b_n \rightarrow 0$ (см. [54], а также ниже разбор примера).

Если $S \rightarrow 0$ при постоянных b_n , b_r , $V (N_{\text{общ}}^r \gg N_{\text{общ}}^{\Pi})$, то в правой части первого уравнения из (2.163) появляется большой параметр $1/S$, вообще говоря, оба набора переменных (газовые и поверхностные) становятся «быстрыми» (при $v_{\text{вх}} \neq 0$). Если обратиться к исходным уравнениям (2.134), то становится ясным, что при $S \rightarrow 0$ изменение $\bar{c}^r$ определяется с точностью до членов порядка ε потоком вещества:

$$\dot{\bar{c}}^r = v_{\text{вх}} c_{\text{вх}}^r / V - v_{\text{вх}} \bar{c}^r / V + 0(\varepsilon)$$

или с учетом (2.138)

$$\dot{\bar{c}}^r = v_{\text{вх}} b_{\Gamma \text{ вх}} / V (c_{\text{вх}}^r / b_{\Gamma \text{ вх}} - \bar{c}^r / b_r).$$

Можно также рассматривать случай $S \rightarrow 0$, b_n , b_r , V постоянны, а $v_{\text{вх}}$ также стремится к нулю, причем $v_{\text{вх}}/S$ постоянно. Тогда случай $S \rightarrow 0$ не отличается от случая $V \rightarrow \infty$, рассмотренного нами в первую очередь, и можно их объеди-

нить в один — $S/V \rightarrow 0$ ($N_{\text{общ}}^r \gg N_{\text{общ}}^n$), b_r , b_n , $v_{\text{вх}}/S$ постоянны.

Возникает вопрос: какой же случай имеет большее отношение к действительности? Рассмотрим физические реализации различных способов устремления $\varepsilon \rightarrow 0$.

А) $b_n \rightarrow 0$, V , S , b_r постоянны. Это соответствует последовательности систем (при различных ε) с одинаковым объемом и площадью поверхности катализатора и при одном и том же давлении, но с различной (уменьшающейся) плотностью активных центров на поверхности катализатора. Последнее достигается при сильном отравлении или разбавлении катализатора.

Б) $b_r \rightarrow \infty$, V , S , b_n постоянны. Это соответствует повышению давления газа в системе.

В) $S/V \rightarrow 0$, b_r , b_n , $v_{\text{вх}}/S$ постоянны. Это означает, что, начиная примерно с одинаковых $N_{\text{общ}}^r$ и $N_{\text{общ}}^n$, мы увеличиваем объем газа в системе или уменьшаем площадь поверхности катализатора, изменяя соответствующим образом $v_{\text{вх}}$ ($v_{\text{вх}}/S = \text{const}$). Кажущимся препятствием к применению этой асимптотики служит то, что S/V , вообще говоря, мало. Но S/V — размерная величина — ее малость зависит, например, от выбора единицы длины. Действительный смысл имеет малость $\varepsilon = N_{\text{общ}}^n/N_{\text{общ}}^r$. Если, скажем, ε уже достаточно мало, чтобы с удовлетворительной точностью применять приближение квазистационарности, то величина S/V может еще и не быть особенно малой.

Асимптотики при $\varepsilon \rightarrow 0$, соответствующие случаям А) и Б), несомненно, имеют свой смысл — при большом отравлении катализатора (А) или высоких давлениях газа (Б). Однако их использование предполагает, что при $\varepsilon \rightarrow 0$ меняются соотношения скоростей различных реакций, некоторые из них практически исчезают (см. выше). Этого не происходит при асимптотике (В), которая представляется нам наиболее естественной.

Можно рассмотреть также случай $\varepsilon \rightarrow \infty$. Он симметричен рассмотренному (А, Б, В) с точностью до замены $\bar{c}^r$ на $\bar{c}^n$, b_r на b_n и $N_{\text{общ}}^r$ на $N_{\text{общ}}^n$. Этот случай соответствует каталитическим реакциям, проводимым в условиях глубокого вакуума. Для этого случая может наблюдаться «квазистационарность наоборот» — быстрая «подстройка» концентраций газообразных веществ c^r под концентрации поверхностных веществ c^n .

Рассмотрим все асимптотики в простейшем примере — реакции каталитической изомеризации $A + Z \xrightarrow{1} AZ \xrightarrow{2}$

$\xrightarrow{2} BZ \xrightarrow{3} B + Z$. Для сокращения выкладок все стадии примем необратимыми:

$$\dot{c}_A = S/V [k_1 c_A c_Z (-1 + (1/b_r) c_A) - k_3 c_{BZ} (1/b_r) c_A] + \\ + b_{r \text{ вх}} v_{\text{вх}} / V (c_{A \text{ вх}} / b_{r \text{ вх}} - c_A / b_r);$$

$$\dot{c}_B = S/V [k_3 c_{BZ} (1 - (1/b_r) c_B) + k_1 c_A c_Z (1/b_r) c_B] + \\ + v_{\text{вх}} b_{r \text{ вх}} / V (c_{B \text{ вх}} / b_{r \text{ вх}} - c_B / b_r);$$

$$\dot{c}_Z = -k_1 c_A c_Z + k_3 c_{BZ};$$

$$\dot{c}_{AZ} = k_1 c_A c_Z - k_2 c_{AZ}; \quad \dot{c}_{BZ} = k_2 c_{AZ} - k_3 c_{BZ};$$

здесь $b_r = c_A + c_B = \text{const}$, $b_{\pi} = c_Z + c_{AZ} + c_{BZ} = \text{const}$.

Используя законы сохранения и переходя к переменным $\bar{c}$, θ , запишем:

$$\dot{\bar{c}}_A = \frac{1}{b_r} \frac{S}{V} [k_1 b_r b_{\pi} \bar{c}_A \theta_Z (-1 + \bar{c}_A) - k_3 b_{\pi} \theta_{BZ} \bar{c}_A] + \\ + (v_{\text{вх}} / V) b_{r \text{ вх}} (\bar{c}_{A \text{ вх}} - \bar{c}_A) / b_r;$$

$$\dot{\theta}_Z = -k_1 b_r \bar{c}_A \theta_Z + k_3 \theta_{BZ}; \quad \dot{\theta}_{BZ} = k_2 (1 - \theta_Z - \theta_{BZ}) - k_3 \theta_{BZ};$$

$$\dot{\bar{c}}_B = 1 - \dot{\bar{c}}_A; \quad \dot{\theta}_{AZ} = 1 - \dot{\theta}_Z - \dot{\theta}_{BZ},$$

где обозначено $\bar{c}_{A \text{ вх}} = c_{A \text{ вх}} / b_{r \text{ вх}}$.

Рассмотрим случай А) — $b_{\pi} \rightarrow 0$, b_r , S , $V = \text{const}$, $v_{\text{вх}} > 0$.

Тогда $\bar{c}_A(t) = \bar{c}_{A \text{ вх}} + (\bar{c}_A(0) - \bar{c}_{A \text{ вх}}) \exp\left(-\frac{v_{\text{вх}}}{V} \frac{b_{r \text{ вх}}}{b_r} t\right) + 0(\varepsilon)$,

степени покрытия θ_Z , θ_{BZ} находятся с точностью до $0(\varepsilon)$ из линейных уравнений с переменными коэффициентами

$$\dot{\theta}_Z = -k_1 b_r \left[\bar{c}_{A \text{ вх}} + (\bar{c}_A(0) - \bar{c}_{A \text{ вх}}) \exp\left(-\frac{v_{\text{вх}}}{V} \frac{b_{r \text{ вх}}}{b_r} t\right) \right] \theta_Z + \\ + k_3 \theta_{BZ} + 0(\varepsilon);$$

$$\dot{\theta}_{BZ} = k_2 - k_2 \theta_Z - (k_2 + k_3) \theta_{BZ} + 0(\varepsilon).$$

Константы скорости и b_r , а также $c_{A \text{ вх}}$ и $v_{\text{вх}}$, предполагаются ненулевыми, поэтому матрица

$$\begin{pmatrix} -k_1 b_r c_{A \text{ вх}} & k_3 \\ -k_2 & -(k_2 + k_3) \end{pmatrix}$$

невырожденна.

Как видим, асимптотика при $b_{\pi} \rightarrow 0$ весьма проста, но никакой квазистационарности нет. Как указывалось, для

реактора идеального смешения довольно часто $\bar{c}_A(0) = c_{A \text{ вх}}$, тогда и $\bar{c}_A(t) = \bar{c}_{A \text{ вх}} + O(\epsilon)$.

Если предполагать $v_{\text{вх}} = 0$ (система закрыта), то мы приходим к случаю, рассмотренному ранее. Заметим, что тогда асимптотика, приведенная здесь, неприменима, поскольку линейная часть в уравнении для $\bar{c}_A$ становится вырожденной и основную роль начинают играть члены порядка $O(\epsilon)$. Для этого случая ($v_{\text{вх}} = 0$) в системе квазистационарность возможна. Если предполагать, что при $b_{\text{п}} \rightarrow 0$, $v_{\text{вх}}/b_{\text{п}} = \text{const}$, то можно перейти к новому масштабу времени $\tau = b_{\text{п}} \cdot t$ и получить

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{c}_A}{d\tau} &= \frac{1}{b_{\text{п}}} \frac{S}{V} [k_1 b_{\text{г}} \bar{c}_A \bar{c}_Z (-1 + \bar{c}_A) - k_3 \theta_{\text{ВЗ}} \bar{c}_A] + \\ &+ \frac{v_{\text{вх}}}{b_{\text{п}} V} \frac{b_{\text{г вх}}}{b_{\text{г}}} (\bar{c}_{A \text{ вх}} - \bar{c}_A); \\ b_{\text{п}} \frac{d\theta_Z}{d\tau} &= k_1 b_{\text{г}} \bar{c}_A \theta_Z + k_3 \theta_{\text{ВЗ}}; \\ b_{\text{п}} \frac{d\theta_{\text{ВЗ}}}{d\tau} &= k_2 - k_2 \theta_Z - (k_2 + k_3) \cdot \theta_{\text{ВЗ}}. \end{aligned}$$

Так как, согласно предположению, $v_{\text{вх}}/b_{\text{п}} = \text{const}$ при $b_{\text{п}} \rightarrow 0$, правая часть первого уравнения не зависит от ϵ . Система «быстрых движений» при любом $\bar{c}_A \geq 0$ имеет единственное асимптотически устойчивое в целом стационарное состояние

$$\begin{aligned} \theta_Z &= k_2 k_3 / (k_1 b_{\text{г}} \bar{c}_A k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1 b_{\text{г}} \bar{c}_A); \\ \theta_{\text{ВЗ}} &= k_1 b_{\text{г}} \bar{c}_A k_2 / (k_1 b_{\text{г}} \bar{c}_A k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1 b_{\text{г}} \bar{c}_A). \end{aligned}$$

Поэтому, начиная с достаточно малых $b_{\text{п}}$, применимо приближение квазистационарности после некоторого отрезка времени («пограничного слоя»):

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{c}_A}{d\tau} &= -(S/V) \cdot k_1 k_2 \bar{c}_A / (k_1 b_{\text{г}} \bar{c}_A k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1 b_{\text{г}} \bar{c}_A) + \\ &+ [v_{\text{вх}}/(b_{\text{п}} V)] (b_{\text{г вх}}/b_{\text{г}}) (\bar{c}_{A \text{ вх}} - \bar{c}_A). \end{aligned} \quad (2.165)$$

Поскольку все реакции имеют один порядок (первый) по промежуточным веществам, полученное уравнение (2.165) по виду (с точностью до масштабного множителя) совпадает с тем, которое будет получено ниже в случае, соответствующем асимптотике В) ($S/V \rightarrow 0$).

Рассмотрим теперь один вариант квазистационарности «наоборот»: $b_{\text{п}} \rightarrow \infty$, S , V , $b_{\text{г}}$, $v_{\text{вх}}$ постоянны. В этом случае

«быстрая» подсистема имеет вид

$$\frac{1}{b_{\Pi}} \dot{c}_A = \frac{1}{b_{\Gamma}} (S/V) [k_1 b_{\Gamma} \theta_Z \bar{c}_A^2 - (k_1 b_{\Gamma} \theta_Z + k_3 \theta_{BZ}) \bar{c}_A] + \\ + \frac{v_{\text{ВХ}}}{b_{\Pi} V} \cdot \frac{b_{\Gamma \text{ ВХ}}}{b_{\Gamma}} (\bar{c}_{A \text{ ВХ}} - \bar{c}_A).$$

При достаточно больших b_{Π} у нее существует единственное и асимптотически устойчивое в целом стационарное решение на отрезке $0 \leq \bar{c}_A \leq 1$ вблизи нуля. При $b_{\Pi} \rightarrow \infty$ это решение стремится к нулю как $1/b_{\Pi}$. Поэтому с точностью до членов порядка $1/b_{\Pi}$ после прохождения пограничного слоя получаем $\bar{c}_A = 0(\varepsilon)$, $\dot{\theta}_Z = 0(\varepsilon) + k_3 \theta_{BZ}$, $\dot{\theta}_{BZ} = k_2(1 - \theta_Z - \theta_{BZ}) - k_3 \theta_{BZ} + 0(\varepsilon)$. При $t \rightarrow \infty$ $\theta_Z \rightarrow 1 + 0(\varepsilon)$, $\theta_{BZ} \rightarrow 0(\varepsilon)$, $\theta_{AZ} \rightarrow 0(\varepsilon)$.

Таким образом, поверхность здесь практически пуста. Рассмотрим асимптотику при больших ($b_{\Gamma} \rightarrow \infty$) и малых ($b_{\Gamma} \rightarrow 0$) давлениях. Если $b_{\Gamma} \rightarrow \infty$, то в уравнении для $\bar{c}_A$ появляется малый параметр $1/b_{\Gamma}$, однако не во всех слагаемых, а в уравнении для θ_Z появляется справа большой параметр b_{Γ} . Запишем:

$$\dot{\bar{c}}_A = (S/V) k_1 b_{\Pi} \bar{c}_A \theta_Z (-1 + \bar{c}_A) + (1/b_{\Gamma}) [-k_3 b_{\Pi} \theta_{BZ} \bar{c}_A + \\ + (v_{\text{ВХ}}/V) b_{\Gamma \text{ ВХ}} (\bar{c}_{A \text{ ВХ}} - \bar{c}_A),$$

$(1/b_{\Gamma}) \dot{\theta}_Z = -k_1 \bar{c}_A \theta_Z + (1/b_{\Gamma}) k_3 \theta_{BZ}$, $\dot{\theta}_{BZ} = k_2(1 - \theta_Z - \theta_{BZ}) - k_3 \theta_{BZ}$. Как видно, здесь быстрой переменной следует считать одно θ_Z . При любых θ_{BZ} и $\bar{c}_A \neq 0$ уравнение для θ_Z имеет единственное и асимптотически устойчивое в целом стационарное решение $\theta_Z = (1/b_{\Gamma})(k_3 \theta_{BZ}/(k_1 \bar{c}_A))$. Уравнения квазистационарности имеют вид $\theta_Z = 0(\varepsilon)$, $\dot{\bar{c}}_A = 0(\varepsilon)$, $\dot{\theta}_{BZ} = 0(\varepsilon) + k_2 - (k_2 + k_3) \bar{c}_{BZ}$. Их физический смысл состоит в следующем: при большом давлении газа свободных мест почти нет, они быстро занимаются адсорбирующимися молекулами А; $\bar{c}_A$ мало, так как газа по сравнению с катализатором очень много, а скорость адсорбции мала — мало θ_Z .

Если $b_{\Gamma} \rightarrow 0$ (малые давления), то можно записать:

$$b_{\Gamma} \dot{\bar{c}}_A = b_{\Gamma} (S/V) k_1 b_{\Pi} \bar{c}_A \theta_Z (\bar{c}_A - 1) - (S/V) k_3 b_{\Pi} \theta_{BZ} \bar{c}_A + \\ + (v_{\text{ВХ}}/V) b_{\Gamma \text{ ВХ}} (\bar{c}_{A \text{ ВХ}} - \bar{c}_A); \\ \dot{\theta}_Z = -b_{\Gamma} k_1 \bar{c}_A \theta_Z + k_3 \theta_{BZ}; \\ \dot{\theta}_{BZ} = k_2(1 - \theta_Z - \theta_{BZ}) - k_3 \theta_{BZ}.$$

Роль быстрой переменной здесь играет $\bar{c}_A$. При фиксирован-

ных θ_z , θ_{BZ} необходимо исследовать систему быстрых движений. Она имеет стационарные состояния

$$\bar{c}_{A1,2} = 1/2 + (k_3/(2b_r k_1))(\theta_{BZ}/\theta_z) + v_{BX}/(2S)(b_{rBX}/b_r)(1/(k_1 b_r \theta_z)) \pm \left(\frac{1}{4} \left(1 + \frac{k_3}{b_r k_1} \cdot \frac{\theta_{BZ}}{\theta_z} + \frac{v_{BX}}{S} \cdot \frac{b_{rBX}}{b_r} \cdot \frac{1}{k_1 b_r} \cdot \theta_z \right)^2 - \frac{v_{BX}}{S} \cdot \frac{b_{rBX}}{b_r} \cdot \frac{\bar{c}_{ABX}}{k_1 b_r \theta_z} \right)^{1/2}.$$

Корень $\bar{c}_{A1}$, соответствующий знаку $-$, всегда лежит на отрезке $[0, 1]$, а корень $\bar{c}_{A2}$ всегда больше 1, поэтому на отрезке $[0, 1]$ существует единственное стационарное состояние быстрой подсистемы. Так как отрезок $[0, 1]$ ω -инвариантен (если в начальный момент $0 \leq \bar{c}_A \leq 1$, то и в последующем это неравенство справедливо), это стационарное состояние устойчиво, и можно применять теорему Тихонова. Решение уравнений квазистационарности имеет вид

$$\bar{c}_A = c_{ABX}(v_{BX}b_{rBX}/(k_3\theta_{BZ}b_r S + v_{BX}b_{rBX})) + 0(b_r),$$

а θ_z и θ_{BZ} можно найти из уравнений $\dot{\theta}_z = 0(b_r) + k_3\theta_{BZ}$; $\dot{\theta}_{BZ} = k_2(1 - \theta_z - \theta_{BZ}) - k_3\theta_{BZ}$. Эти уравнения линейны и могут быть легко проинтегрированы. Их характеристические числа $\lambda_1 = -k_2$, $\lambda_2 = -k_3$; соответствующие собственные векторы

$$\begin{pmatrix} +k_3 \\ +k_2 \end{pmatrix} \quad \text{и} \quad \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \end{pmatrix}$$

Поэтому общее решение есть

$$\begin{pmatrix} \theta_z \\ \theta_{BZ} \end{pmatrix} = 0(b_r) + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + c_1 \begin{pmatrix} k_3 \\ k_2 \end{pmatrix} e^{-k_2 t} + c_2 \begin{pmatrix} +1 \\ -1 \end{pmatrix} e^{-k_3 t},$$

где $c_{1,2}$ — произвольные постоянные.

Рассмотрим, наконец, случай $S/V \rightarrow 0$, b_r , b_r , v_{BX}/S постоянны. При этом переходим к новому масштабу времени $\tau = (S/V)t$ и получаем

$$\begin{aligned} d\bar{c}_A/d\tau &= k_1 b_r \bar{c}_A \theta_z (-1 + \bar{c}_A) - k_3 \theta_{BZ} \bar{c}_A + v_{BX}/S (b_{rBX}/b_r) (\bar{c}_{ABX} - \bar{c}_A); \\ \varepsilon(d\theta_z/d\tau) &= -k_1 b_r \bar{c}_A \theta_z + k_3 \theta_{BZ}; \\ \varepsilon(d\theta_{BZ}/d\tau) &= k_2(1 - \theta_z - \theta_{BZ}) - k_3 \theta_{BZ}. \end{aligned}$$

Уравнения «быстрых движений» линейны и имеют единственное стационарное решение $\theta_z = k_2 k_3 / (k_1 b_r \bar{c}_A k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1 b_r \bar{c}_A)$; $\theta_{BZ} = k_1 b_r \bar{c}_A k_2 / (k_1 b_r \bar{c}_A k_2 + k_2 k_3 + k_3 k_1 b_r \bar{c}_A)$, которое устойчиво.

Теорема Тихонова при $\varepsilon = S/V \rightarrow 0$ применима, и поэтому, начиная с достаточно малых ε , можно пользоваться приближением квазистационарности.

Очень важно то обстоятельство, что приближение квазистационарности — асимптотика решения исходной системы при $\varepsilon \rightarrow 0$, а применяется оно при конечных ε . Вопрос о том, начиная с какого ε можно использовать это приближение с заранее заданной точностью, является довольно трудным в каждом конкретном случае.

Недавно Фарроу и Эдельсон опубликовали работу с интригующим названием «Квазистационарность — реальность или фикция?» [55]. В ней приводятся данные расчета нестационарного поведения сложной химической реакции, состоящей из 81 стадии. Реакционная смесь состоит из 50 веществ. Численный анализ показал большое разнообразие нестационарных характеристик сложной реакции. Это разнообразие не укладывается в узкие рамки гипотезы квазистационарности. Тем не менее выделяются области параметров и временные интервалы, в которых эта гипотеза подтверждается численным экспериментом.

Можно строить решение исходной системы в виде ряда по степеням ε [53]. При этом нулевым приближением является решение вырожденной системы. Однако такой подход применяется редко: за повышение точности приходится платить значительным усложнением выкладок.

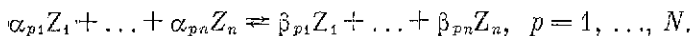
Суммируя сказанное, отметим, что в уравнениях, описывающих нестационарное поведение гетерогенно-каталитической реакции, обычно присутствует малый параметр $\varepsilon = N_{\text{общ}}^n / N_{\text{общ}}^r$, где $N_{\text{общ}}^n = b_n S$ — число активных центров (моль) в системе, а $N_{\text{общ}}^r = b_r V$ — количество газа (моль). Наиболее важна асимптотика решений уравнений кинетики при $N_{\text{общ}}^n / N_{\text{общ}}^r \rightarrow 0$, $b_r, b_n, v_{\text{ак}}/S = \text{const}$. Здесь мы имеем дело с параметром (S/V) , которым легко управлять в эксперименте. Иная ситуация в большей части рассматривавшихся нами асимптотик. Параметрами, относительно которых рассматривается асимптотика, управлять трудно. Нельзя, например, даже в принципе обеспечить в эксперименте неограниченное увеличение (или уменьшение) такого параметра, как плотность активных центров b_n . Более того, нельзя значимо изменить этот параметр, не меняя радикально физико-химические свойства катализатора. О квазистационарности можно говорить тогда, когда эти параметры попадают в определенную область, что не зависит от экспериментатора.

Для ответа на вопрос, может ли наблюдаться в нашей

кинетической модели квазистационарность при $\varepsilon \rightarrow 0$, надо прежде всего исследовать подсистему быстрых движений («быструю подсистему»), выяснить, имеет ли она единственное и устойчивое стационарное решение.

§ 6. ЕДИНСТВЕННОСТЬ, МНОЖЕСТВЕННОСТЬ И УСТОЙЧИВОСТЬ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ

Для гетерогенных каталитических реакций «быстрая подсистема», как правило, должна соответствовать превращениям поверхностных веществ. Пусть их список $Z_1, \dots, \dots, Z_n$. Механизм поверхностных превращений имеет вид



Этот механизм получается, если в полном механизме вычеркнуть вещества, находящиеся в газовой фазе.

В предположении закона действующих поверхностностей

$$w_p(z) = w_p^+(z) - w_p^-(z) = k_p^+ \prod_{i=1}^n z_i^{\alpha_{pi}} - k_p^- \prod_{i=1}^n z_i^{\beta_{pi}}.$$

Здесь все концентрации газообразных веществ приняты постоянными и включены как сомножители в константы скоростей $k_p^\pm$.

Кинетические уравнения имеют вид

$$\dot{z} = \sum_{p=1}^N \gamma_p w_p(z), \quad (2.166)$$

где вектор γ_p имеет координаты $(\gamma_p)_i = \beta_{pi} - \alpha_{pi}$. Эти уравнения напоминают уравнения (2.33), (2.34), описывающие химические превращения в закрытых системах при постоянном объеме. Но есть важное отличие. Для уравнений (2.166) может и не существовать точки детального равновесия. Стационарная точка системы (2.166) вовсе не обязательно является точкой детального равновесия. Такое совпадение скорее исключение, чем правило.

Для уравнений (2.166) существует хотя бы один положительный линейный закон сохранения, соответствующий постоянству общего количества (или концентрации) катализатора в системе. В простейшем случае этот закон имеет вид $b_\Pi = \sum_i z_i = \text{const}$ (здесь z_i обозначает концентрацию Z_i).

Дальнейшее изложение будет в значительной степени посвящено исследованию свойств кинетических моделей по-

верхностных превращений и прежде всего анализу числа и устойчивости решений системы уравнений (2.166).

В этом анализе важно классифицировать механизмы (и соответствующие кинетические модели — здесь это системы уравнений квазистационарности) с тем, чтобы дать ответ на вопрос: какой класс механизмов обладает единственным и устойчивым решением уравнений квазистационарности, а в каком возможно появление нескольких решений, т. е. нескольких стационарных состояний.

6.1. Линейные механизмы

Простейший класс механизмов каталитических реакций — это линейные механизмы. Термин этот введен М. И. Темкиным (см. гл. 1). Линейные механизмы — это те, которые содержат только элементарные стадии вида $Z_i \rightleftharpoons Z_j$.

Таким образом, в каждой реакции участвует только одна молекула промежуточного вещества.

Теория линейных механизмов — достаточно разработанная область каталитической кинетики. Приведем ее основные результаты. Уравнения кинетики для линейного механизма согласно закону действующих поверхностей имеют вид

$$\dot{z} = Kz, \quad (2.167)$$

где K — квадратная матрица, диагональные элементы которой неположительны, а внедиагональные — неотрицательны. В силу существования линейного закона сохранения $\sum_i z_i = \text{const}$ суммы элементов каждого столбца матрицы K равны нулю. Сама матрица имеет вид $K = (k_{ij})$, где

$$k_{ij} = \begin{cases} \text{константа скорости реакций } Z_j \rightarrow Z_i, & i \neq j \\ -\sum_{i \neq j} k_{ji}, & \text{если } i = j. \end{cases}$$

Динамика системы (2.167) определяется собственными числами матрицы K . Легко проверяется, что если в начальный момент времени $t=0$ все $z_i \geq 0$, то, согласно (2.167), $z_i \geq 0$ и при $t > 0$ (это частичный случай общих утверждений об ω -инвариантности орбита неотрицательных векторов, относительно уравнений химической кинетики — см., например, [24]). Поэтому для уравнений (2.167) существуют ω -инвариантные симплексы вида $z_i \geq 0$, $\sum_i z_i = \text{const} > 0$. Из существования этих симплексов нетрудно получить следующие свойства собственных чисел матрицы K :

1) действительные части собственных чисел $\mathbf{K}$ неположительны;

2) чисто мнимых собственных чисел у $\mathbf{K}$ нет.

Доказательство основывается на простых геометрических рассуждениях; докажем, например, 2: предположим противное, тогда в гиперплоскости $\Sigma z_i = \text{const}$ существует 2-мерная плоскость, на которой действие $\mathbf{K}$ сводится к повороту вокруг неотрицательной неподвижной точки; пересечение этой плоскости с ω -инвариантным симплексом есть ω -инвариантный многогранник, который должен переходить в себя при вращении на любой угол, что невозможно.

Свойства 1, 2 вытекают также из оценок собственных чисел с помощью кругов Гершгорина [50]: любое собственное число λ матрицы $\mathbf{K}$ лежит на комплексной плоскости в одном из кругов вида $|\lambda - k_{ii}| \leq |k_{ii}|$ или в другой форме

$$\left| \lambda + \sum_{j \neq i} k_{ji} \right| \leq \sum_{j \neq i} k_{ij}. \quad (2.168)$$

Напомним, что k_{ji} — константа скорости реакций $Z_i \rightarrow Z_j$. Всего таких кругов Гершгорина столько же, сколько и веществ. Приведенные оценки (2.168) не позволяют судить о кратности нулевого собственного числа — каждый из кругов содержит 0. Нулевое собственное число с неотрицательным собственным вектором у матрицы $\mathbf{K}$ есть всегда. Это следует, например, из существования ω -инвариантных симплексов. В каждом таком симплексе для системы (2.167) существует неподвижная точка $z_0: \dot{z} = \mathbf{K}z_0 = 0$; z_0 есть собственный вектор, отвечающий нулевому собственному числу. Если в каждом симплексе $z_i \geq 0$, $\Sigma z_i = \text{const} = 0$ существует единственная неподвижная точка, то характеристическое подпространство, отвечающее нулевому собственному числу, одномерно (это чуть менее очевидно, чем кажется на первый взгляд; аккуратно обосновав это утверждение, читатель может проверить свое знание линейной алгебры). В противном случае существует дополнительный линейный закон сохранения, и каждый симплекс распадается на ω -инвариантные балансные многогранники меньшей размерности.

Выясним, при каких условиях существуют дополнительные линейные законы сохранения. Рассмотрим одну инвариантную плоскость P ; $\sum_i z_i = \text{const} > 0$. Пусть существует

дополнительный линейный закон сохранения $l(z) = \text{const}$. Каждое уравнение $l(z) = c$ определяет гиперплоскость в P . При двух значениях $c = c_{1,2}$ эта гиперплоскость является опорной для ω -инвариантного симплекса в P (он определяется в P неравенствами $z_i \geq 0$). Пересечения гиперплоскостей

$l(z) = c_{1,2}$ с этим симплексом есть грани, которые мы обозначим $S_{1,2}$. В частности, $S_{1,2}$ могут состоять из одной вершины. Граним $S_{1,2}$ соответствуют наборы веществ, концентрации которых на $S_{1,2}$ могут быть нулевыми. Эти наборы различны — S_1 и S_2 не пересекаются. Грани $S_{1,2}$ инвариантны ($l(z) = c$ — закон сохранения), поэтому вещества, соответствующие S_1 (или S_2), не могут превращаться ни в какие другие, концентрации которых на S_1 (или S_2) равны нулю. Таким образом, в линейной системе дополнительные законы сохранения могут существовать только в том случае, если есть по крайней мере две группы веществ с такими свойствами: 1) в этих группах нет общих веществ; 2) вещества каждой из групп не могут превращаться ни в какие вещества, не входящие в их группу. При этом вещества внутри каждой из групп могут взаимопревращаться. Такие группы веществ можно назвать автономными. Простейший пример подобной ситуации дает схема двух параллельных

реакций $A \xrightarrow{1} B, A \xrightarrow{2} C$. Две автономные группы здесь образуют вещества B и C . Дополнительный линейный закон сохранения имеет вид $B/k_1 - C/k_2 = \text{const}$. Для реакции $A \rightarrow B \rightarrow C$ аналогичного закона уже нет.

Наличие (или отсутствие) автономных групп веществ легко проверяется. Мы предполагаем их отсутствие. Обычно выполняется и более сильное условие, чем отсутствие двух автономных групп — условие ориентированной связности графа реакций (здесь речь идет о графах линейных механизмов: вершины — вещества, ребра — элементарные реакции).

Граф называется ориентированно связным, если от любой его вершины к любой другой можно пройти по ребрам, двигаясь по направлению стрелок.

Ориентированная связность тесно связана со слабой обратимостью (см. п. 3 этого параграфа), но не совпадает с ней.

Исследуем свойства системы (2.167) в предположении ориентированной связности. Зафиксируем некоторый ϕ -инвариантный симплекс $D_0: z_i \geq 0, \sum_i z_i = c > 0$. В D_0 существует единственное стационарное состояние z^0 . Вектор z^0 положителен: в силу ориентированной связности графа реакций стационарных точек на границе D_0 нет. Действительно, предположив противное (некоторые компоненты z^0 — нулевые), получим $k_{ji} = 0$ для таких i и j , что $z_i^0 \neq 0, z_j^0 = 0$. Но отсюда следует, что в графе механизма реакции нельзя, двигаясь по направлениям стрелок, пройти от тех

веществ, для которых $z_i^0 \neq 0$, к тем, для которых $z_j^0 = 0$, а это противоречит ориентированной связности (стрелки в графе механизма реакции соответствуют, естественно, элементарным реакциям с ненулевыми константами скорости).

Так же как и для закрытых систем, в D_0 существует функция, монотонно убывающая вдоль решений (2.167):

$$G_{\pi}(z, z^0) = \sum_i |z_i - z_i^0|. \quad (2.169)$$

Индекс π ставим у G_{π} , чтобы отличать ее от функции Ляпунова для закрытых систем. Строго говоря, G_{π} не является функцией Ляпунова — она не дифференцируема на гиперплоскостях, задаваемых уравнениями $z_i = z_i^0$. Поэтому вместо того, чтобы оценивать ее производную в силу системы (2.167), оценим ее убывание за конечный интервал времени τ . На самом деле, мы оценим коэффициент эргодичности [56] матрицы $\exp \tau K$:

$$G_{\pi}(z(t + \tau), z^0) \leq G_{\pi}(z(t), z^0) \left(1 - \frac{(k\tau)^m \exp - (k + q)\tau}{n \cdot m!} \right), \quad (2.170)$$

где q — максимум суммы констант скорости элементарных реакций, в которых расходится какое-либо одно вещество (максимум берется по веществам); m — максимальная величина длины кратчайшего ориентированного пути, связывающего пары веществ в графе (для каждой пары веществ A_1, A_2 выбирается кратчайший путь от A_1 к A_2 и ищется та пара, для которой этот путь самый длинный; пары A_1, A_2 и A_2, A_1 считаются различными, поскольку ищется ориентированный путь от первого члена пары ко второму); k — наименьшая ненулевая константа скорости.

Оценку (2.170) можно и даже довольно легко значительно улучшить, однако для нас важно само ее наличие. Обозначим

$$\lambda_{\tau} = 1 - \frac{(k\tau)^m \exp - (k + q)\tau}{n \cdot m!}. \quad (2.171)$$

Очевидно, что $G_{\pi}(z(t + l\tau), z^0) \leq G_{\pi}(z(t), z^0) \lambda_{\tau}^l$.

Важно, что оценка вида (2.170) имеет место и для сближения различных траекторий с различными $z(0)$, но лежащими в одном $D_0(\Sigma z_i(0) \text{ одинакова})$:

$$G_{\pi}(z^1(t + \tau), z^2(t + \tau)) \leq \lambda_{\tau} G_{\pi}(z^1(t), z^2(t)). \quad (2.172)$$

Для линейных систем с переменными константами⁴⁾ скорости оценка (2.170) теряет смысл — неподвижной точки может и не существовать, однако (2.172) сохраняется — все траектории сближаются. Единственное изменение по сравнению с автономными системами состоит в том, что вместо q и k следует в (2.171) взять их верхнюю и нижнюю (соответственно) границы по времени. При этом, естественно, необходимо, чтобы выполнялось $\sup q < \infty$ и $\inf k > 0$.

Далее в гл. 3 приводится ряд новых результатов для линейных механизмов. Здесь мы лишь кратко констатируем, что система уравнений квазистационарности, соответствующая линейному механизму, является системой линейных алгебраических уравнений. Для такой системы решение единственно и, следовательно, единственно и стационарное состояние системы, в которой осуществляется реакция, идущая по линейному механизму (при данных балансах).

У линейных систем дифференциальных уравнений, имеющих ω -инвариантный ограниченный многогранник, собственное число матрицы правых частей может быть либо нулем, либо иметь отрицательную вещественную часть, т. е. после исключения линейных законов сохранения стационарная точка таких систем становится асимптотически устойчивой.

Если граф реакций ориентированно связан, то в фазовом пространстве линейной системы (балансом многограннике) существует метрика (2.169), в которой все траектории системы монотонно сближаются и расстояние между ними стремится к нулю при $t \rightarrow \infty$. Это верно как для постоянных, так и для переменных коэффициентов (констант скорости), если в последнем случае потребовать, чтобы все константы скорости были ограничены сверху и положительным числом снизу ($0 < \alpha < k(t) < \beta < \infty$, $\alpha, \beta = \text{const}$).

Механизмы каких реакций являются линейными? Прежде всего реакций ферментативных [57]. Типичной схемой ферментативного катализа является линейный механизм Михаэлиса — Ментена: 1) $E + S \rightarrow ES$; 2) $ES \rightarrow P + S$, где S и P — соответственно исходный субстрат и продукт; E , ES — различные формы фермента.

6.2. Механизмы без промежуточных взаимодействий

Для гетерогенных каталитических реакций линейные механизмы достаточно распространены. Примеры таких механизмов приводятся и исследуются в [57]. Однако чаще встре-

⁴⁾ Да простит нас читатель за вынужденное употребление словосочетания «переменная константа».

чаются нелинейные механизмы, т. е. такие, которые включают реакции взаимодействия нескольких молекул одного и того же поверхностного вещества или различных поверхностных веществ. Так, распространенная стадия диссоциативной адсорбции является нелинейной.

Для нас принципиально выделение классов механизмов, обладающих при любом значении параметров единственностью стационарных состояний. Как будет показано в этом разделе, одним из таких классов является класс механизмов без стадий взаимодействия различных промежуточных веществ. Его составляют механизмы, все стадии которых имеют вид $nA \rightarrow mB$, т. е. как слева, так и справа стоит по одному веществу, а отличие от нелинейных механизмов состоит лишь в том, что стехиометрические коэффициенты могут быть больше единицы. Однако это отличие не очень существенно — оно даже не влияет на вид метрики (2.169), в которой траектории сближаются. Покажем это. Пусть единственный линейный закон сохранения имеет вид $\sum z_i = \text{const}$, граф линейного механизма, получаемого из рассматриваемого механизма без промежуточных взаимодействий заменой всех стехиометрических коэффициентов единицей, ориентированно связан (или, что равносильно, двудольный граф механизма ориентированно связан). Уравнения кинетики имеют вид

$$\dot{z}_i = - \sum_{j,i} dk_{ija} z_i^d + \sum_{j,d} dk_{jia} z_j^d, \quad (2.173)$$

где k_{ija} — константы скорости реакции $dZ_i \rightarrow dZ_j$. Матрицу Якоби для (2.173) запишем:

$$\frac{\partial \dot{z}_i}{\partial z_i} = - \left(\sum_{j,d} d^2 k_{ija} z_i^{d-1} \right) \delta_{ii} + \sum_{d,l} d^2 k_{ila} z_i^{d-1}. \quad (2.174)$$

Заметим, что матрица (2.174) совпадает с матрицей кинетических констант для линейного механизма, у которого константа скорости реакции $A_i \rightarrow A_j$ есть $q_{ij}(z) = \sum_d d^2 k_{ija} z_i^{d-1}$.

В каждой внутренней точке z балансного многогранника набор констант q_{ij} соответствует ориентированно связанному графу механизма. Стационарных точек (и шире — положительных полутраекторий) на границе балансного многогранника нет — это противоречило бы ориентированной связности графа исходного механизма (читатель может доказать это в качестве упражнения). Поэтому для любого $\tau > 0$ существует такое $\delta > 0$, что для любого решения (2.173), лежащего при $t=0$ в данном балансном многограннике,

$z_i(t) > \delta$ при $t > \tau$ и всех i . Рассмотрим два решения (2.173) $z^{(1)}(t)$ и $z^{(2)}(t)$, лежащих в одном балансном многограннике D_0 .

Из того, что матрица Якоби (2.173) в каждой точке D_0 есть матрица кинетических констант для некоторого линейного механизма (экспонента которой стохастична), следует, что при $t > 0$ $G_n(z^{(1)}(t), z^{(2)}(t)) \leq G_n(z^{(1)}(0), z^{(2)}(0))$ из ориентированной связности графа исходного механизма и того, что, начиная с произвольного $\tau > 0$ (при $t > \tau$), выполняются неравенства $0 < \alpha < q_{ij}(z(t)) < \beta(z(0) \in D_0)$ с некоторыми α и β , не зависящими от $z(0)$ и определяемыми лишь τ , D_0 и набором констант исходного механизма, при этом $G_n(z^{(1)}(t), z^{(2)}(t)) \rightarrow 0$, когда $t \rightarrow \infty$.

В том случае, когда основной линейный закон сохранения имеет вид $\sum m_i z_i = \text{const}$, элементарные реакции в механизме без взаимодействия имеют вид $\frac{d}{m_i} A_i \rightarrow \frac{d}{m_j} A_j$, а соответствующие уравнения кинетики и матрица Якоби есть

$$\dot{z}_i = - \sum_{j,d} \frac{d}{m_i} k_{ija} z_i^{\frac{d}{m_i}} + \sum_{j,d} \frac{d}{m_i} k_{jia} z_j^{\frac{d}{m_j}}; \quad (2.175)$$

$$J_{il} = \frac{\partial \dot{z}_i}{\partial z_l} = - \sum_{j,d} \frac{1}{m_i^2} d^2 k_{ija} z_i^{\frac{d}{m_i}-1} \delta_{il} + \sum_d d^2 \frac{d}{m_i} \frac{d}{m_l} k_{lida} z_i^{\frac{d}{m_l}-1}.$$

Матрица J обладает следующими свойствами:

- 1) внедиагональные элементы J неотрицательны;
- 2) сумма элементов любого столбца с весами m_i равна

нулю: $\sum_i m_i \frac{\partial \dot{z}_i}{\partial z_l} \equiv 0$.

Так же как и в предыдущем параграфе, где рассматривался случай $m_i = 1$, получаем: 1) собственные числа J имеют неположительную действительную часть; 2) чисто мнимых собственных чисел у J нет. Кроме того, для любых двух решений $y^{(1)}, y^{(2)}$ уравнения $\dot{y} = J(t)y$, где матрица $J(t)$ удовлетворяет при всех t условиям 1), 2), величина

$\sum_{i=1}^n m_i |y_i^{(1)} - y_i^{(2)}|$ не возрастает. Если же выполнено (рав-

номерно по t) условие ориентированной связности: для любой пары индексов i, j ($i \neq j$) найдется такой набор индексов $k_1, \dots, k_m$, что $J_{ik_1}(t), J_{k_1 k_2}(t), \dots, J_{k_m j}(t) > \alpha > 0$ ($\alpha = \text{const}$) при всех t (заметим, что набор $k_1, \dots, k_m$ можно

полагать и пустым, если $J_{ij}(t) > \alpha > 0$), то для любых двух решений $y^{(1)}(t)$, $y^{(2)}(t)$ с одинаковыми значениями закона сохранения $\sum m_i y_i^{(1)} = \sum m_i y_i^{(2)}$ расстояние $\sum_{i=1}^n m_i |y_i^{(1)}(t) - y_i^{(2)}(t)| \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$.

Из указанных свойств матрицы Якоби (2.175) аналогично случаю $m_i = 1$ вытекает, что в предположении ориентированной связности для механизма реакции без взаимодействия промежуточных веществ сдвиг по времени является сжатием фазового пространства (балансного многогранника) в метрике

$$\rho(z^{(1)}, z^{(2)}) = \sum_{i=1}^n m_i |z_i^{(1)} - z_i^{(2)}|. \quad (2.176)$$

Любые два решения, лежащие в одном балансном многограннике, сближаются в метрике (2.176) — $\rho(z^{(1)}(t), z^{(2)}(t)) \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$. Отсюда, в частности, следует существование, единственность и асимптотическая устойчивость (в большом) стационарного состояния в балансном многограннике. Это доказано в работе А. И. Вольперта, Е. А. Гельмана, А. Н. Ивановой [58], а частично и одновременно в [59—61]⁵⁾.

Рассмотрим, как устроено множество стационарных состояний системы (2.173) или (2.175) в положительном ортанте. Для линейных систем $\dot{z} = Kz$ оно образует либо луч (в случае единственного линейного закона сохранения), выходящий из нуля, либо конус, образующийся в пересечении линейного подпространства $\ker K$ с ортантом. Для систем без взаимодействия различных промежуточных веществ множество стационарных состояний также устроено довольно просто. Рассмотрим случай одного линейного закона сохранения $c = \sum m_i z_i = \text{const}$ и исследуем, как стационарные значения z_i^{ct} зависят от c . Из (2.175) получаем

$$J(z^{ct}) \frac{dz_i^{ct}}{dc} = 0, \quad \sum m_i \frac{dz_i^{ct}}{dc} = 1. \quad (2.177)$$

Предположим ориентированную связность графа механизма реакции. Тогда из (2.177) следует, что

$$\frac{dz_i^{ct}}{dc} > 0. \quad (2.178)$$

⁵⁾ Заметим, что все приведенные рассуждения остаются в силе и для систем реакций вида $nA \rightarrow \sum m_i B_i$.

Таким образом, z_i^{CT} монотонно зависит от значения баланса $c = \sum m_i z_i$. Условие (2.178) можно переписать и в виде

$$\frac{dz_i^{CT}}{dz_K} > 0, \quad (2.178')$$

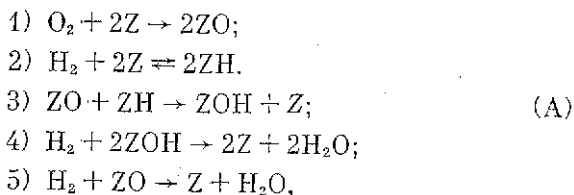
где z_K — какая-либо выделенная концентрация (степень заполнения). Отсутствие стадий взаимодействия, например, вида



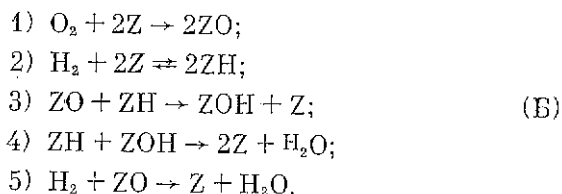
является достаточным (при условии ориентированной связности), но не необходимым условием справедливости (2.178). Неравенства (2.178) могут выполняться для некоторых механизмов и при наличии стадий взаимодействия. Их можно использовать для доказательства единственности положительного стационарного состояния. Для этого, кроме (2.178), необходимо доказывать, что положительное стационарное состояние единственно хотя бы при одном значении c . Обычно это проще показать для c , близких к нулю. В некоторых случаях удается найти явные выражения для зависимостей $z_i^{CT}(z_K)$. Если эта зависимость однозначна, выполнение условий (2.178) является достаточным для единственности положительного стационарного состояния. Более того, при этом достаточно уже условие $\sum_i m_i \frac{dz_i}{dz_K} > 0$.

Приведем некоторые примеры.

Пример 1. Окисление водорода на платине. Эта реакция, согласно [62], в зависимости от области изменения параметров может иметь два различных механизма:



либо



Обозначив концентрации веществ Z , ZO , ZH , ZOH через z_1 , z_2 , z_3 , z_4 и считая, что концентрации веществ в газовой фазе O_2 , H_2 входят как постоянные сомножители в константы скоростей соответствующих реакций, запишем для механизма (А) кинетическую модель в виде системы

$$\dot{z}_2 = 2k_1 z_1^2 - k_3 z_2 z_3 - k_5 z_2;$$

$$\dot{z}_3 = 2k_2 z_1^2 - 2k_{-2} z_3^2 - k_3 z_2 z_3;$$

$$\dot{z}_4 = k_3 z_2 z_3 - 2k_4 z_4^2,$$

где $z_1 + z_2 + z_3 + z_4 = \text{const}$. Стационарные концентрации z_i здесь выразятся из уравнений $\dot{z}_2 = \dot{z}_3 = \dot{z}_4 = 0$:

$$z_1 = \left[\frac{z_2}{2k_1} (k_3 z_3 + k_5) \right]^{1/2}; \quad z_2 = 2k_1 k_{-2} z_3^2 / (k_3 z_3) (k_2 - k_1) + k_2 k_5;$$

$$z_4 = \left(\frac{k_3}{2k_4} z_2 z_3 \right)^{1/2}.$$

Здесь граничных стационарных состояний нет, значит, существуют лишь положительные решения, тогда должно быть $k_2 k_5 + k_3 (k_2 - k_1) z_3 > 0$. При этом условии легко показать, что dz_1/dz_3 , dz_2/dz_3 , $dz_4/dz_3 > 0$, т. е. внутреннее стационарное состояние единственно. В данном случае выполняется условие (2.178'), и кинетическая модель, несмотря на то, что механизм содержит стадию взаимодействия различных промежуточных веществ, имеет лишь одно положительное стационарное решение.

Механизму (Б) соответствует кинетическая модель:

$$\dot{z}_2 = 2k_1 z_1^2 - k_3 z_2 z_3 - k_5 z_2;$$

$$\dot{z}_3 = 2k_2 z_1^2 - 2k_{-2} z_3^2 - k_3 z_2 z_3 - k_4 z_3 z_4;$$

$$\dot{z}_4 = k_3 z_2 z_3 - k_4 z_3 z_4,$$

где, как и прежде, $z_1 + z_2 + z_3 + z_4 = \text{const}$. Стационарные значения переменных можно записать из уравнений $\dot{z}_2 = \dot{z}_3 = \dot{z}_4 = 0$:

$$z_1 = [ak_4 z_3^2 + k_{-2} (b + cz_3) z_3^2 / (k_2 (b + cz_3))]^{1/2};$$

$$z_2 = k_4 / k_3 (az_3^2 / (b + cz_3));$$

$$z_4 = az_3^2 / (b + cz_3),$$

где $a = 2k_1 k_{-2}$, $b = k_2 / k_3 k_4 k_5$, $c = k_2 k_4 - 2k_1 k_4$. Для существования наряду с граничным ($z_1 = z_2 = z_3 = 0$, $z_4 = \text{const}$) и по-

ложительного стационарного состояния необходимо $b^1 + cz_3 > 0$. При этом условии dz_1/dz_3 , dz_2/dz_3 , $dz_4/dz_3 > 0$. Таким образом, и механизм (Б), хотя и содержит стадию взаимодействия различных промежуточных веществ, может обладать лишь единственным внутренним стационарным состоянием.

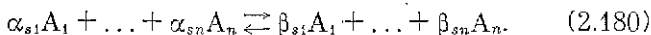
В механизмах со стадиями, в которых взаимодействуют различные промежуточные вещества ($X_i + X_j \rightarrow$), условие монотонности (2.178') может и не выполняться. (Выполнение этого условия можно считать скорее исключением, чем правилом). Простые механизмы этого вида, допускающие несколько стационарных состояний, будут детально исследованы в нашей следующей книге.

Выделим наиболее существенный результат этого раздела: достаточным условием единственности стационарных состояний каталитических реакций является отсутствие в детальном механизме стадий взаимодействия различных промежуточных веществ. Наличие таких стадий в детальном механизме — необходимое условие множественности, стационарных значений скорости каталитической реакции. Это основное утверждение обладает очевидным дискриминирующим свойством. Если эксперимент характеризуется множественностью стационарных состояний и при интерпретации предполагается закон действующих поверхностей, то для описания такого эксперимента детальный механизм с необходимостью должен содержать стадии взаимодействия различных промежуточных веществ.

6.3. Квазитермодинамические системы Хорна — Джексона

На примере линейных систем и систем «без промежуточных взаимодействий» видно, что положительное стационарное состояние единственно и устойчиво не только в «термодинамическом» случае (закрытые системы). Ф. Хорном и Р. Джексоном [63] выделен еще один класс уравнений химической кинетики, обладающих «квазитермодинамическими» свойствами — положительное стационарное состояние в многограннике реакции единственно, устойчиво и существует глобальная (во всем многограннике) функция Ляпунова. Этот класс содержит уравнения для закрытых систем, линейных механизмов и пересекается с классом уравнений для реакций «без промежуточных взаимодействий», но не исчерпывает его. Опишем подход Ф. Хорна — Р. Джексона.

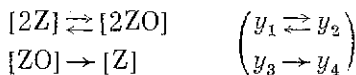
Пусть механизм реакции задан в виде



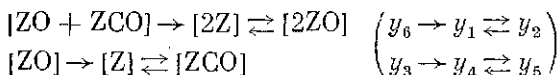
Комбинация символов A_i с неотрицательными целыми коэффициентами, стоящих справа и слева в стехиометрических уравнениях стадии, назовем комплексами. Обозначая каждый комплекс одной буквой y_i , механизм реакции можно представить в виде



для некоторых пар y_k, y_j . Можно представить список реакций (2.181) и в виде графа. Например, для реакции окисления CO на Pt по механизму Или — Ридила (ударному) можно записать (рассматриваются только промежуточные вещества; символы, соответствующие компонентам газовой фазы, опускаются):



а для механизма Ленгмюра — Хиншельвуда (адсорбционного)



Для каждой пары комплексов y_j, y_k w_{jk} обозначает скорость реакций $y_j \rightarrow y_k$ (а w_{kj} соответственно, скорость $y_k \rightarrow y_j$, или, что то же самое, $y_j \leftarrow y_k$).

Далее вводится новая вспомогательная величина — скорость изменения «концентрации» данного комплекса. Она определяется как разность двух сумм: складываются скорости всех реакций, в которых комплекс «образуется», и из этой суммы вычитается сумма скоростей всех реакций, в которых комплекс «расходуется»:

$$g_j = \sum_k w_{kj} - \sum_k w_{jk}. \quad (2.182)$$

Мы ставим кавычки у слов «концентрация» комплекса, «образуется» и «расходуется», так как прямого физического смысла «концентрации» комплекса придать не удастся. Можно попытаться использовать аналогию понятия «комплекс» в смысле Хорна — Джексона с понятием «активированный комплекс» теории абсолютных скоростей, однако после некоторого размышления эта аналогия авторам кажется не особенно удачной. Можно, однако, осмыслить величины g_j , связав их со скоростями изменения concentra-

ций реагентов. Именно, обозначим α_{ij} коэффициент, с которым i -е вещество входит в j -й комплекс. Тогда

$$\dot{c}_i = \sum_j g_j \alpha_{ij} \quad (2.183)$$

(рассматриваем превращения только поверхностных соединений, либо реакцию при постоянном объеме; в других случаях записать аналог (2.183) также невозможно — см. § 2).

Точкой комплексного балансирования называется такой состав смеси, для которого все $g_j = 0$ — скорость «образования» каждого комплекса равна скорости его «расходования».

Первый основной результат Ф. Хорна и Р. Джексона состоит в следующем: если система подчиняется закону действия масс (или действующих поверхностей), то при наличии у нее положительной точки комплексного балансирования она проявляет «квазитермодинамическое» поведение — положительное стационарное состояние единственно, устойчиво и существует глобальная функция Ляпунова.

Ясно, что каждая точка детального равновесия ($w_{ij} = w_{ji}$) есть точка комплексного балансирования. Обратное неверно. Например, хотя любая стационарная точка линейного механизма — точка комплексного балансирования (комплексы — вещества, $Z_i = y_i$), для нее не всегда справедлив принцип детального равновесия (если система открыта).

Следующий результат состоит в указании класса механизмов, для которых всегда есть положительная точка комплексного балансирования. Для его описания рассмотрим граф превращения комплексов. Его вершины — y_i , а ребрами связаны те вершины y_i, y_k , для которых в списке стадий есть реакция $y_i \rightarrow y_k$ или $y_k \rightarrow y_i$. Направление стрелки соответствует направлению реакции; если идут обе ($y_i \rightleftharpoons y_k$), то две стрелки указывают различие направления. Граф называется связным, если от любой вершины можно прийти к любой другой, двигаясь по ребрам (ориентация ребра значения при этом не имеет — можно двигаться как в направлении ребра, так и обратно). Если граф не связен, то он распадается на несколько связных кусков (компонент). Обозначим число комплексов M , число связных компонентов графа их превращений — l , число линейно-независимых реакций (их стехиометрических векторов) — S . Первое из условий квазитермодинамического поведения по Хорну — Джексону состоит в следующем:

$$M - l = S. \quad (2.184)$$

Число комплексов минус число связных компонентов графа их превращений равно числу линейно-независимых

реакций (стехиометрических векторов). Второе условие квазитермодинамического поведения — слабая обратимость графа превращений комплексов. Этот граф называется слабо обратимым, если во всякой его связной компоненте можно пройти от любой вершины к любой другой, двигаясь по направлению стрелок. Так, схема



очевидно, не является слабо обратимой. Невозможно пройти от u_3 к $u_{1,2}$ и от u_2 к u_1 , двигаясь по направлению стрелок.

Ф. Хорном и Р. Джексоном [63], М. Файнбергом [64] и Ф. Хорном [65, 66] показано, что если схема превращений комплексов слабо обратима и (главное) выполнено условие (2.184), то в системе всегда есть точка комплексного балансирования и, следовательно, эта система проявляет «квазитермодинамическое» поведение. Условие слабой обратимости представляется менее существенным по следующей причине: для его выполнения достаточно предположить, что все стадии обратимы, полагая, если потребуется, константу скорости обратной стадии достаточно малой. Поэтому основным препятствием в применении результатов Ф. Хорна, Р. Джексона и М. Файнберга к конкретной системе реакций может быть невыполнение (2.184), которое нельзя исправить малыми добавками к уравнениям.

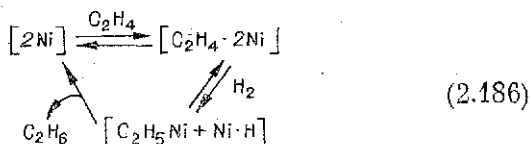
Проверим эти условия для механизмов окисления СО на платине. Для механизма Или — Ридила (ударного) число комплексов $M=4$, связанных компонент — две $[2Z] \rightleftharpoons [2ZO]$ и $[ZO] \rightarrow [Z]$ и стехиометрических векторов два $\begin{pmatrix} -2 \\ 2 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$, и они линейно-зависимы (пропорциональны), т. е.

$S=1$, $M-l=4-2=2>1$. Кроме того, в механизме Или — Ридила не выполняется условие слабой обратимости. Однако в этом механизме отсутствует стадия взаимодействия различных промежуточных веществ. Поэтому, несмотря на невыполнение двух условий Хорна — Джексона, стационарное состояние единственно и устойчиво.

Для механизма Ленгмюра — Хиншельвуда $M=6$, $l=2$, $S=2$ и (2.184) также не выполняется. Не выполняется и условие слабой обратимости.

Интересным примером, в котором справедливо (2.184), но есть стадия взаимодействия различных промежуточных веществ, является механизм гидрогенизации этилена на ни-

келе — механизм Твигга [67]:



В этом случае число комплексов $M=3$, число связанных компонент графа — 1. Стехиометрических векторов — три, но из них можно выделить только два линейно-независимых. Таким образом, $3-1=2$, и первое условие «квазитермодинамичности» по Хорну — Джексону выполняется. Выполняется и второе условие — слабая обратимость графа превращений комплексов. Поскольку выполнены оба условия, стационарное состояние единственно и устойчиво, несмотря на то, что в механизме есть две стадии с взаимодействием различных промежуточных веществ.

Таким образом, условия существования точки комплексного балансирования (2.184) определяют паряду с системами без промежуточных взаимодействий еще один класс механизмов, обладающих всегда единственным и устойчивым стационарным состоянием.

В заключение заметим, что не так давно В. Н. Орлов [68] на основании подхода Л. И. Розоноэра [69, 70] распространил результаты Хорна — Джексона на неидеальные системы весьма общего вида с точкой комплексного балансирования.

6.4. Критерий единственности и множественности, связанный со структурой механизма

Нет сомнения, что работа по выделению других классов механизмов, обладающих единственным и устойчивым стационарным состоянием, является важной и перспективной. С другой стороны, интересно построить критерий единственности и множественности, позволяющий анализировать любой механизм реакции. Существенный шаг в этом направлении сделан недавно А. Н. Ивановой [21, 22]. В ее работе на основе подхода Кларка [71] сформулированы в терминах теории графов достаточно общие условия единственности стационарных состояний в балансном многограннике. Следуя работе [21], кратко изложим эти результаты. Как и ранее, мы предполагаем справедливость закона действия масс и его аналога — закона действующих поверхностей. Предпопо-

жим также, что линейный закон сохранения является единственным (закон сохранения количества катализатора).

Согласно [21], сложной реакции ставится в соответствие так называемый двудольный граф механизма — граф, состоящий из вершин двух типов. Тип Z соответствует веществам Z_i , тип R — реакциям R_p ($i = 1, 2, \dots, n$; $p = 1, 2, \dots, N$). Ребрам (R_p, Z_i) приписывается вес β_{ip} , а ребрам (Z_i, R_p) — вес α_{ip} ; если вес равен нулю, ребро отсутствует. Начальные сведения и простые примеры двудольных графов даны выше (см. гл. 2, § 2).

В [21] выделяются следующие элементы графа: отрезок $[Z_i, R_p]$; положительный путь $[Z_i, R_p, Z_j]^+$, образованный двумя ребрами (Z_i, R_p) и (Z_j, R_p) , идущими в одном направлении от Z_i к Z_j ; отрицательный путь $[Z_i, R_p, Z_j]^-$, образованный двумя ребрами (Z_i, R_p) и (Z_j, R_p) , идущими от Z_i и Z_j к R_p . Положительный путь соответствует получению вещества Z_i из Z_j в результате реакции R_p , а отрицательный путь соответствует взаимодействию Z_i и Z_j в реакции R_p . Пути $[Z_i, R_p, Z_j]^+$ и $[Z_j, R_p, Z_i]^+$ считаются различными: первый идет от Z_i к Z_j , второй — от Z_j к Z_i .

В § 2 этой главы встречались циклы двух видов: ориентированные и неориентированные. Ориентированный цикл можно обойти, двигаясь по направлению стрелок, для цикла общего вида это может быть и не так — он представляет последовательность вершин $Z_1, \dots, Z_n$, в которой пары вершин Z_i и Z_{i+1} ($i = 1, \dots, n-1$), а также Z_n и Z_1 связаны ребрами. Обычно рассматриваются простые циклы, в которые ни одно ребро и ни одна Z -вершина не входят дважды.

Для изучения вопроса о единственности и множественности стационарных состояний необходимо рассмотреть еще одну разновидность циклов — более общую, чем ориентированные. Мы будем называть их циклами Кларка (или Кларка — Ивановой).

Циклом Кларка — Ивановой называется замкнутая последовательность путей, в которой каждая Z -вершина цикла только один раз является началом пути. Цикл, состоящий из путей

$$[Z_{i_1}, R_{p_1}, Z_{i_2}], [Z_{i_2}, R_{p_2}, Z_{i_3}], \dots, [Z_{i_r}, R_{p_r}, Z_{i_1}],$$

будем для краткости обозначать $C \begin{pmatrix} Z_{i_1}, Z_{i_2}, \dots, Z_{i_r} \\ R_{p_1}, R_{p_2}, \dots, R_{p_r} \end{pmatrix}$. Циклы

Кларка (далее в этом пункте для краткости — просто цикл) называется четным (нечетным), если он содержит четное (нечетное) число отрицательных путей. Напомним, что отрицательный путь соответствует стадии взаимодействия различных веществ. Поэтому четный (нечетный) цикл должен содержать четное (нечетное) число стадий взаимодействия

различных веществ. Объединение любого числа отрезков и циклов, в котором каждая Z -вершина является началом только одного отрезка или пути, называется подграфом. Число вершин подграфа называется его порядком. Ниже рассматривается множество всех подграфов, содержащих выбранную совокупность вершин $Z_{i_1}, Z_{i_2}, \dots, Z_{i_r}$ и выбранную совокупность вершин $R_{p_1}, R_{p_2}, \dots, R_{p_r}$. Это множество Γ разбивается на 2 непересекающихся множества Γ^+ и Γ^- , где Γ^- — множество всех подграфов из Γ , содержащих любое число отрезков и нечетное число четных циклов, а $\Gamma^+ = \Gamma/\Gamma^-$ — все остальные подграфы. Далее вводятся следующие числовые функции элементов подграфов: $B_p^i(z) = \alpha_{ip} \cdot (\partial w_p / \partial z_i)$ — для отрезка $[Z_i, R_p]$; $B_{+p}^{ij}(z) = \beta_{jp} \partial w_p / \partial z_i$ — для положительного пути $[Z_i, R_p, Z_j]^+$; $B_{-p}^{ij}(z) = -\alpha_{jp} \partial w_p / \partial z_i$ — для отрицательного пути $[Z_i, R_p, Z_j]^-$.

Значением цикла $C \begin{pmatrix} Z_{i_1} \dots Z_{i_r} \\ R_{p_1} \dots R_{p_r} \end{pmatrix}$ называется произведение значений путей, его составляющих, взятое со знаком минус. Значением подграфа называется произведение значений всех отрезков и циклов. Коэффициентом подграфа G называется число

$$K_G = \prod_{[] \in G} \alpha_{pi}^2 \prod_{[]^- \in G} \alpha_{ip} \alpha_{jp} \prod_{[]^+ \in G} \alpha_{ip} \beta_{jp}, \quad (2.187)$$

где произведения берутся соответственно по всем отрезкам $[] = [Z_i, R_p]$, положительным $[]^+ = [Z_i, R_p, Z_j]^+$ и отрицательным $[]^- = [Z_i, R_p, Z_j]^-$ путям, входящим в подграф G . Пусть далее $F = \|f_{ij}\|$ — матрица Якоби системы (2.166), т. е.

$$f_{ij} = \sum_{s=1}^N \gamma_{is} \partial w_s / \partial z_j \quad (2.188)$$

и $P(\lambda) = (-1)^n \det |F - \lambda E|$. В [71] показано, что коэффициент при λ^n многочлена $P(\lambda)$ равен сумме значений возможных подграфов порядка $(n - k)$ графа, соответствующего механизму реакции. Используя это утверждение, в работе [21] получили следующее достаточное условие единственности положительной стационарной точки системы (2.166): если нет граничных стационарных точек (а это может быть проверено), то положительная стационарная точка единственна в том случае, когда для любой совокупности r вершин $Z_{i_1}, \dots, Z_{i_r}$ и любой совокупности r вершин $R_{p_1}, \dots, R_{p_r}$, где r — ранг матрицы $\|\gamma_{ip}\|$, выполнено нера-

$$\sum_{G' \in \Gamma^+} K_{G'} \geq \sum_{G'' \in \Gamma^-} K_{G''}. \quad (2.189)$$

Доказательство этого утверждения строится на том, что последнее неравенство определяет знак коэффициента многочлена $P(\lambda)$ при λ^{n-r} , который, в свою очередь, связан с индексом стационарной точки векторного поля (2.166) [13]. Если коэффициент положителен в любой точке положительного ортанта R_n^+ : $z, z_i > 0, i = 1, 2, \dots, n$, то стационарная точка единственна.

Если на границе симплекса $D = \{z: z_i \geq 0, \sum z_i = 1\}$ есть одна притягивающая стационарная точка и любое число неустойчивых, то при выполнении (2.189) внутри D нет стационарных точек системы, так как малой деформацией границы D можно получить область Ω , к которой уже применяется теорема о связи вращения поля и суммы индексов особых точек внутри Ω [13].

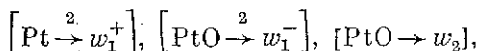
В последующем А. Н. Иванова распространила основное утверждение, приведенное выше, и на гомогенные проточные системы (гомогенный реактор идеального смешения). Кроме того, на основе неравенства (2.189) сформулированы а) условия, выделяющие параметры, для которой стационарное состояние неединственно; б) условия существования области параметров, для которой положительное стационарное состояние единственно и неустойчиво.

Последние условия применяются нами при выделении простых каталитических механизмов, обеспечивающих автоколебания скорости реакции (см. далее).

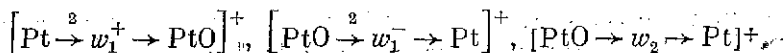
В последнее время А. Н. Иванова и Б. Л. Тарнопольский осуществили машинную реализацию этого алгоритма, что сделало его удобным и применимым для сложных реакций [72]. Приведем некоторые примеры приложения алгоритма А. Н. Ивановой.

Рассмотрим простые примеры — механизмы Или — Ридила и Ленгмюра — Хиншельвуда для реакции окисления СО на платине. Двудольные графы, соответствующие этим механизмам, приведены на рис. 2.5. Согласно общей схеме, перечислим отрезки, пути и циклы этих графов.

Для механизма Или — Ридила (см. рис. 2.5, а) имеем отрезки:

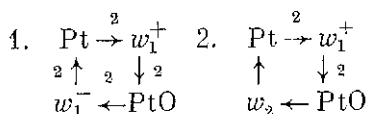


пути:



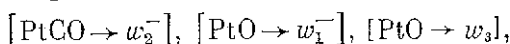
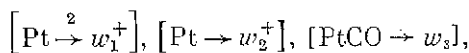
Здесь имеются только положительные пути: отрицательные пути, которые отвечают стадиям взаимодействия различных промежуточных веществ, отсутствуют. Цифры над стрелками означают стехиометрические коэффициенты.

Циклы:

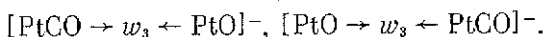
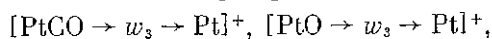
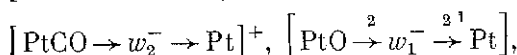
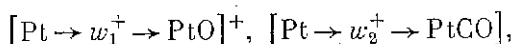


Циклы в данном случае только четные (число отрицательных путей равно 0). В этом примере граф содержит лишь циклы второго порядка. Стехиометрическая матрица имеет ранг $r=1$. Циклов 1-го порядка здесь нет, поэтому в (2.189) выполняется тождественно равенство, т. е. стационарное состояние всегда единственно.

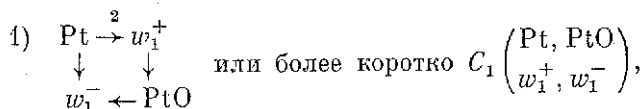
Для механизма Ленгмюра — Хипшельвуда (рис. 2.5, б) имеем отрезки:



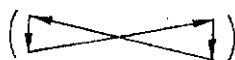
пути:



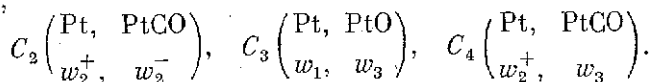
Ранг стехиометрической матрицы здесь равен 2. Поэтому нас будут интересовать циклы второго порядка (см. рис. 2.5, б)



где прохождение цикла соответствует стрелкам



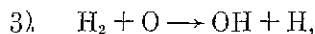
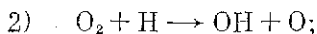
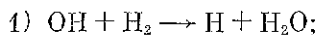
далее,



Все циклы второго порядка здесь четные. Как указано в [21], одной из причин неединственности стационарных состояний (нарушение условия (2.189)) может быть наличие цикла из положительных путей, для которого $\prod_j \beta_{ij} > \prod_j \alpha_{ij}$.

В нашем случае таким циклом является цикл C_3 , для которого $\beta_{21}\beta_{31} = 2 \cdot 2 = 4$, $\alpha_{11} \cdot \alpha_{31} = 2 \cdot 1 = 2$, и достаточное условие единственности стационарного состояния не выполняется. Детальный численный анализ нескольких стационарных состояний в данной системе проведен далее.

Приведем еще один пример, рассмотренный в [21]. В схеме реакций водорода с кислородом для совокупности Z-вершин, соответствующих веществам OH, H, O, и R-вершин, соответствующих реакциям



подграфы 3-го порядка, принадлежащие Γ^- , состоят из цикла 3-го порядка

$$C(\text{OH}, \text{H}_2, \text{O})_{w_1, w_2, w_3}$$

и объединения циклов 2-го порядка и отрезков

$$C(\text{OH}, \text{H})_{w_1, w_2} \cup [0, w_3], \quad C(\text{H}, \text{O})_{w_2, w_3} \cup [\text{OH}, w_1], \quad \sum_{g'' \in \Gamma^-} K_{g''} = 3.$$

Множество Γ^+ состоит из одного подграфа, являющегося объединением отрезков $[\text{OH}, w_1] \cup [\text{H}, w_2] \cup [\text{O}, w_3]$, $\sum_{g' \in \Gamma^+} K_{g'} = 1$. В этом случае неравенство (2.189) не выполняется,

так как есть несколько циклов, проходящих через одни и те же реакции и вещества из одной и той же совокупности. Несомненно описанный метод заслуживает более детального изложения с большим числом примеров.

6.5. Некоторые итоги

В каких же случаях осуществляется единственное и асимптотическое устойчивое стационарное состояние?

1. **Закрытые системы.** Здесь точка покоя всегда является точкой детального равновесия, в которой скорость каждой прямой реакции равна скорости соответствующей ей обратной.

2. Открытые системы без промежуточных взаимодействий, т. е. тогда, когда нет детального равновесия, но механизмы не содержат реакций взаимодействия различных промежуточных веществ.

3. Открытые системы с точкой комплексного балансирования. Эффективным способом выявить, существует ли такая точка, является проверка равенства (2.184) $M - l = S$ и слабой обратимости (это достаточные, но, вообще говоря, не необходимые условия).

Первый класс систем содержится в третьем (точка детального равновесия есть точка комплексного балансирования). Системы с линейным механизмом реакции принадлежат как второму, так и третьему классу. Однако эти классы не покрывают друг друга — существуют системы без промежуточных взаимодействий, не удовлетворяющие принципу комплексного балансирования (пример — механизм Или — Ридила окисления СО на Pt). С другой стороны, есть механизмы реакций, содержащие стадии «промежуточных взаимодействий», но в то же время всегда имеющие точку комплексного балансирования (пример — механизм Твигга для реакции гидрогенизации этилена на никеле).

4. На основе структуры двудольного графа механизма реакции можно сформулировать достаточное условие единственности стационарного состояния (2.189). Применяя его к конкретным реакциям, можно отыскивать области значений параметров, для которых существует единственное стационарное состояние, либо, наоборот, несколько.

Обратим внимание на следующее важное обстоятельство. Во введении мы уже говорили о физико-химическом смысле полученных условий множественности стационарных состояний в кинетической области. Резюмируя, скажем лишь, что для линейных механизмов стационарное состояние, очевидно, единственно. Если же мы имеем дело с нелинейными механизмами и кинетическими моделями (а в гетерогенном катализе они встречаются довольно часто), то можно ожидать неединственности решения. Для неизотермических систем это известно достаточно давно [73]. Новым фактом явилось экспериментальное и теоретическое обнаружение таких эффектов в чисто кинетической области. Так может себя вести открытая химическая система вдали от равновесия (пример подобной автокаталитической системы построен Я. Б. Зельдовичем в 1941 г. [74]). Множественность стационарных состояний обусловлена нелинейностью модели. Вообще нелинейность и есть причина сложного динамического поведения открытой химической системы. Автор известной книги «Диффузия и теплопередача в химической

кинетики» Д. А. Франк-Каменецкий полемизировал с В. В. Налимовым, считавшим, что критические эффекты возможны лишь при фундаментальном изменении механизма реакции. По мнению Д. А. Франк-Каменецкого, скачкообразный переход с одного режима на другой происходит при критических условиях, которые вовсе не связаны с изменением механизма самой химической реакции, а лишь с нелинейными особенностями ее. Исследования последних лет подтверждают эту точку зрения [75]. Все приведенные нами результаты — это условия, определяющие, в какой области существует одно положительное решение (устойчивое или неустойчивое), а в какой несколько. Однако до сих пор нет общих результатов, позволяющих судить о числе положительных решений в том случае, когда их несколько. Задача решается лишь для конкретных случаев — кинетических моделей сравнительно небольшой размерности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андронов А. А., Леонтович Е. А., Гордон И. И., Майер А. Г. Качественная теория динамических систем второго порядка. М.: Наука, 1966. 568 с.
2. Андронов А. А., Леонтович Е. А., Гордон И. И., Майер А. Г. Теория бифуркаций динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1967. 487 с.
3. Немыцкий В. В., Степанов В. В. Качественная теория дифференциальных уравнений. Изд-е 2. М.—Л.: Физматгиз, 1949. 550 с.
4. Чезари Л. Асимптотическое поведение и устойчивость решений обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Мир, 1964. 478 с.
5. Арнольд В. И. Обыкновенные дифференциальные уравнения. М.: Наука, 1971. 239 с.
6. Арнольд В. И. Дополнительные главы теории обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Наука, 1978. 304 с.
7. Lorenz E. N. Deterministic nonperiodic flow.—J. Atmos. Sci., 1963, v. 20, N 1, p. 130—141.
8. Рабинович М. И. Стохастические автоколебания и турбулентность.—Успехи физ. наук, 1978, т. 125, вып. 1, с. 123—168.
9. Гапонов-Грегов А. В., Рабинович М. И., Л. И. Мандельштам и современная теория нелинейных колебаний и волн. Там же, 1979, т. 128, вып. 4, с. 579—624.
10. Мартынюк А. А., Гутовски Р. Интегральные неравенства и устойчивость движения. Киев: Наукова думка, 1979. 271 с.
11. Баутин Н. Н., Леонтович Е. А. Методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1976. 496 с.
12. Красовский Н. Н., Субботин А. И. Позиционные дифференциальные игры. М.: Наука, 1974. 456 с.
13. Красносельский М. А., Забрейко П. П. Геометрические методы нелинейного анализа. М.: Наука, 1975. 511 с.
14. Афраймович В. С., Быков В. В., Шильников Л. П. О возникновении и структуре аттрактора Лоренца.—Докл. АН СССР, 1977, т. 234, № 2, с. 336—339.

15. Штерн В. Н. Спектральный анализ аттрактора Лоренца. Препринт 31—79. Новосибирск: Ин-т теплофизики СО АН СССР, 1979.
16. Rössler O. E. Continuous chaos — four prototype equations. — *Annals N. Y. Acad. Sci.*, 1979, v. 316, p. 376—392.
17. Dimitrov V. I. The maximum kinetic mechanism and rate constants in the H_2-O_2 system. — *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1977, v. 7, N 1, p. 81—86.
18. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
19. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974. 558 с.
20. Вольперт А. И. Дифференциальные уравнения на графах. — *Матем. сб.*, 1972, т. 88(130), № 4(8), с. 578—583.
21. Иванова А. Н. Условия единственности стационарного состояния кинетических систем, связанные со структурой схемы реакции. I. — *Кинетика и катализ*, 1979, т. 20, вып. 4, с. 1019—1023.
22. Иванова А. Н. Условия единственности стационарного состояния кинетических систем, связанные со структурой схемы реакции. II. Открытые системы. — *Кинетика и катализ*, 1979, т. 20, вып. 4, с. 1024—1028.
23. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
24. Вольперт А. И., Худяев С. И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука, 1975. 394 с.
25. Киперман С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 349 с.
26. Корзухин М. Д. Линейные законы сохранения в химической кинетике. — *Журн. физ. химии*, 1972, т. 46, вып. 7, с. 1845—1847.
27. Горбань А. Н. Методы качественного исследования уравнений химической кинетики. I. — В кн.: Численные методы механики сплошной среды. Новосибирск: ИТПМ СО АН СССР, 1979, с. 42—59.
28. Gorban A. N., Dimitrov V. I., Yablonskii G. S. A qualitative analysis of homogeneous hydrogen oxidation. — 6th Int. Symp. on Combustion Processes, 1979, Karpatz, p. 26—37.
29. Уэй Дж., Претер Ч. Структура и анализ сложных реакционных систем. — В кн.: Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции. М.: Мир, 1965, с. 69—280.
30. Жаботинский А. М. Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974. 178 с.
31. Van Ryselberghe P. Reaction rates and affinities. — *J. Chem. Phys.*, 1958, v. 29, N 3, p. 640—642.
32. Feinberg M. On chemical kinetics of a certain class. — *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 1972, v. 46, N 1, p. 1—41.
33. Акромов Т. А. О стабилизации решений системы уравнений в частных производных, описывающих кинетику обратимых химических реакций. — В кн.: Динамика сплошной среды. Вып. 26. Новосибирск: Ин-т гидродинамики СО АН СССР, 1976, с. 3—16.
34. Термодинамические свойства индивидуальных веществ (справочное издание в четырех томах). М.: Наука, 1978.
35. Tolman R. C. The principles of statistical mechanics. N. Y.: Oxford University Press, 1938. 656 p.
36. Boyd R. K. Detailed balance in a chemical kinetics as a consequence of microscopic reversibility. — *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 80, N 6, p. 1214—1220.
37. Де Гроот С. Р., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.
38. Зельдович Я. Б. О единственности решений уравнений закона

действующих масс.— Журн. физ. химии, 1938, т. 11, № 5, с. 685—687.

39. Krambeck F. J. The mathematical structure of chemical kinetics in homogeneous single-phase systems.— Arch. Rat. Mech. Anal., 1970, v. 38, N 5, p. 317—347.
40. Васильев В. М., Вольперт А. И., Худяев С. И. О методе квазистационарных концентраций для уравнений химической кинетики.— Журн. вычисл. мат. и мат. физики, 1973, т. 13, № 3, с. 682—697.
41. Акрамов Т. А., Яблонский Г. С. Анализ процессов установления равновесия в закрытых химических системах.— Журн. физ. химии, 1975, т. 49, № 7, с. 1818—1820.
42. Горбань А. Н. Априорные оценки области линейности кинетических уравнений.— React. Kinet. Catal. Lett., 1979, v. 10, N 1, p. 19—23.
43. Bykov V. I., Gorban A. N., Dimitrov V. I. Marcelin-de Donder kinetics near equilibrium.— Ibid., 1979, v. 12, N 1, p. 19—23.
44. Куроп А. Г. Курс высшей алгебры. М.: Физматгиз, 1963. 432 с.
45. Зуховицкий С. И., Авдеева Л. И. Линейное и выпуклое программирование. М.: Наука, 1967. 348 с.
46. Wei J. Axiomatic treatment of chemical reaction systems.— J. Chem. Phys., 1962, v. 36, N 6, p. 1578—1584.
47. Wallwork D., Perelson A. S. Restrictions on chemical kinetic models.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, N 1, p. 284—292.
48. Gorban A. N. Invariant sets for kinetic equations.— React. Kinet. Catal. Lett., 1979, v. 10, N 2, p. 187—190.
49. Акрамов Т. А., Яблонский Г. С. Качественное исследование открытой химической системы.— В кн.: Химреактор-5. Уфа, 1974, с. 96—100.
50. Маркус М., Минк Х. Обзор по теории матриц и матричных неравенств. М.: Наука, 1972. 232 с.
51. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
52. Саясов Ю. С., Васильева А. Б. Обоснование и условие применимости метода квазистационарных концентраций Семенова — Боденштейна.— Журн. физ. химии, 1955, т. 29, № 5, с. 802—810.
53. Васильева А. Б., Бутузов В. Ф. Асимптотические разложения решений сингулярно возмущенных уравнений. М.: Наука, 1973. 272 с.
54. Акрамов Т. А., Яблонский Г. С. О квазистационарности каталитических систем.— В кн.: Математические проблемы химии. Ч. 1. Новосибирск: изд. ВЦ СО АН СССР, 1975, с. 180—186.
55. Farrow E., Edelson D. The steady-state approximation: fact or fiction? — Int. J. Chem. Kinet., 1974, v. 6, N 6, p. 787—800.
56. Розанов Ю. А. Случайные процессы. Краткий курс. М.: Наука, 1971. 286 с.
57. Корниш-Боуден Э. Основы ферментативной кинетики. М.: Мир, 1979. 280 с.
58. Вольперт А. И., Гельман Е. А., Иванова А. Н. Некоторые вопросы качественной теории дифференциальных уравнений на графах. Препринт. Черноголовка: изд. ОИХФ АН СССР, 1975.
59. Быков В. И., Акрамов Т. А., Яблонский Г. С. Исследование динамических свойств каталитических систем.— В кн.: Математические проблемы химии. Ч. 1. Новосибирск: изд. ВЦ СО АН СССР, 1975, с. 199.
60. Быков В. И., Яблонский Г. С., Акрамов Т. А., Слинко М. Г. О динамических свойствах каталитических систем.— В кн.: Гетерогенный катализ (Труды третьего Международного симпозиума, Варна, 13—16 октября 1975 г.). София: изд. БАН, 1978, с. 262—267.

61. Слинько М. Г., Быков В. И., Яблонский Г. С., Акрамов Т. А. Множественность стационарных состояний гетерогенных каталитических реакций.— Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 4, с. 876—879.
62. Кучаев В. Л., Темкин М. И. Изучение механизма реакции водорода с кислородом с помощью вторичной ионно-ионной эмиссии. II.— Кинетика и катализ, 1973, т. 13, № 7, с. 1024—1032.
63. Horn F., Jackson R. General mass action kinetics.— Arch. Rat. Mech. Anal., 1972, v. 47, N 2, p. 81—116.
64. Feinberg M. Complex balancing in general kinetic systems.— Arch. Rat. Mech. Anal., 1972, v. 49, N 3, p. 187—194.
65. Horn F. Necessary and sufficient conditions for complex balancing.— Ibid., 1972, v. 49, N 3, p. 172—186.
66. Feinberg M., Horn F. Dynamics of open chemical systems and the algebraic structure of the underlying reaction network.— Chem. Eng. Sci., 1974, v. 29, N 3, p. 775—787.
67. Twigg G. H. The mechanism of the catalytic hydrogenation of ethylene.— Disc. Faraday Soc., 1950, v. 8, N 1, p. 152—159.
68. Orlov V. N. Kinetic equations with a complex balanced stationary point.— React. Kinet. Catal. Lett., 1980, v. 14, N 2, p. 149—154.
69. Розоноэр Л. И. Обмен и распределение ресурсов (обобщенный термодинамический подход). I.— Автоматика и телемеханика, 1973, № 5, с. 115—132.
70. Розоноэр Л. И. Термодинамика необратимых процессов вдали от равновесия.— В кн.: Термодинамика и кинетика биологических процессов. М.: Наука, 1980, с. 169—186.
71. Clark B. L. Stability of complex reaction networks.— Advances in chemical physics, 1980, v. 43, p. 7—215.
72. Иванова А. Н., Гарнопольский Б. Л. Об одном подходе к решению ряда качественных вопросов для кинетических систем и его реализация на ЭВМ (критические условия, автоколебания).— Кинетика и катализ, 1979, т. 20, вып. 6, с. 1541—1548.
73. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. Л.: Химия, 1967. 328 с.
74. Зельдович Я. Б. К теории теплоснапряженности. Протекание экзотермической реакции в струе. I.— Журн. техн. физики, 1941, т. 11, № 6, с. 493—498.
75. Яблонский Г. С., Быков В. И. О нестационарной кинетике каталитических реакций.— В кн.: Механизм и кинетика каталитических процессов. Новосибирск: изд. ИК СО АН СССР, 1977, с. 83—105.
76. Христиансен Е. Выяснение механизма реакции при помощи метода промежуточных соединений в квазистационарных концентрациях.— В кн.: Катализ. Исследование гетерогенных процессов. М.: 1956, с. 135—237.