

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
КРАСНОЯРСКИЙ ФИЛИАЛ
ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

А. Н. ГОРБАНЬ

ОБХОД РАВНОВЕСИЯ

уравнения химической кинетики
и их термодинамический анализ

Ответственный редактор
канд. хим. наук *Г. С. Яблонский*



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск · 1984

Горбань А. Н. Обход равновесия (уравнения химической кинетики и их термодинамический анализ).— Новосибирск: Наука, 1984.

На пути химической системы к равновесию могут возникать сверхравновесные температуры, концентрации отдельных веществ и др. Монография посвящена изучению возможной величины этих эффектов. Результаты, связанные с обходом равновесия, в большинстве своем оригинальны. Подробно они публикуются впервые. Дано краткое замкнутое изложение формализма химической кинетики и неравновесной термодинамики, приведены простые примеры обхода равновесия. Основной текст доступен всем, кто знаком с началами термодинамики и понятием выпуклой функции. В приложении исследована кинетика больших автокаталитических систем, возникающих в биологии при моделировании динамики естественного отбора.

Книга предназначена для математиков, физиков, химиков и инженеров, интересующихся термодинамикой и кинетикой, а также для специалистов по применению математических методов в биологии.

Рецензенты *В. О. Бытнев, Р. Г. Хлебопрос*

ПРЕДИСЛОВИЕ



Равновесие... Это фундаментальное понятие пришло в химию из механики. «В химии, как и в механике,— писали пионеры химической кинетики К. Гульдберг и П. Вааге,— наиболее естественным методом будет определение сил в их состоянии равновесия» (цитируется по [1, с. 3—4]).

Это написано в середине 60-х гг. прошлого века. Прошло немного времени, и выяснился собственно химический смысл равновесия. Пфаунлер и Я. Г. Вант-Гофф поняли: **равновесие подвижно**. Они определяли его как «результат двух противоположных превращений, протекающих с одинаковой скоростью» [2, с. 115].

В последующем химическая кинетика занялась исследованием процесса установления равновесия по времени — релаксации. Вант-Гофф писал: «...Изучение процесса установления равновесия, иначе говоря, хода превращения, с экспериментальной точки зрения, представляется относящимся к области химии» [2, с. 137]. При этом, кстати, он считал, что «химические действия отличаются, в общем, относительно большой длительностью» [2, с. 136].

Изучение цепных реакций (С. Хиншельвуд, Н. Н. Семенов) привело к пониманию существенной роли неравновесности, связанной с повышенными концентрациями активных промежуточных частиц — радикалов. Под неравновесностью понималась, прежде всего, неравновесность энергетическая.

Эксперименты, проведенные в 50—60-х гг., в частности с применением методов ЭПР, показали, что в цепных реакциях концентрации радикалов зачастую являются сверхравновесными. Так, мы имеем дело со сверхравновесием в пламенах [3, с. 482].

Возникли вопросы, имеющие для химической кинетики общее значение:

— В каких химических реакциях допускается «обход» равновесия, т. е. реализация сверхравновесного химического состава?

— Как оценить предельную величину сверхравновесия?

Эти вопросы, звучащие достаточно просто, явились стимулом для подготовки предлагаемой книги. Однако, чтобы ответить на них, А. Н. Горбаню пришлось дать детальный анализ уравнений химической кинетики с помощью специально развитой им геометрической техники.

Содержание монографии, конечно же, больше, чем ответ на несколько интересных вопросов,— это **первое** систематическое изложение вопросов согласования термодинамики и химической кинетики. Владение материалом и надежность собственных результатов позволили автору свободно изложить свои общие взгляды.

Еще 30 лет назад многие полагали, что ничего интересного и сколько-нибудь сложного от химической кинетики ждать не следует. «Вечного двигателя в кинетике быть не может» — такова была первоначальная реакция на открытие Белоусовым автоколебаний скорости реакции. Два десятилетия интенсивной работы привели к обратной точке зрения. Считается, что в химической кинетике может быть все что угодно: бифуркации, автоколебания, диссипативные структуры, волны, «странные аттракторы» и др. Эти явления возможны и в открытых системах, и в закрытых — на ограниченном интервале. Сложилось мнение, что термодинамика «либеральна». Она указывает направление реакции (в сторону уменьшения соответствующей термодинамической функции), но не накладывает жестких ограничений на релаксацию.

Однако ограничения на протекание сложной реакции есть, и их надо учитывать. Это балансы, определяемые общим количеством атомов различного вида. Это монотонность роста (в ходе реакции) энтропии изолированных систем. Это список реакций, задающий стехиометрические соотношения и соответствующие им возможные направления, по которым меняется состав смеси. Последовательно привлекая эти ограничения, можно все больше узнавать о ходе нестационарного протекания реакции, не проводя численных расчетов по сложным моделям.

Возник принципиально новый момент. Ранее, руководствуясь «либеральной» термодинамикой, мы могли запретить протекание реакции в том или ином направлении. И только. С другой стороны, расчет по кинетической модели, однозначно соответствующей списку стадий с заданными параметрами, дает однозначную информацию о протекании реакции. Но оказывается, что возможна деятельность в области «между кинетикой и термодинамикой» — анализ с привлечением упомянутых ограничений. В книге дано подробное изложение методов такого анализа (последовательный качественный анализ, ПоКА). Первая публикация по этому вопросу — [4], компактное изложение см. в [5].

Книга является первой монографией, где изложен формализм вывода уравнений макродинамики по Л. И. Розоноэру.

Укажем на представленный здесь фундаментальный результат. Известно, какую роль играет принцип детального равновесия, позволяющий согласовать термодинамику и уравнения химической кинетики для закрытых систем. Для систем с эргодическим марковским микроописанием аналогичную роль играет так называемое условие комплексного балансирования. Интересно, что это условие, введенное Ф. Хорном и Р. Джексоном из чисто формальных соображений как частный прием, чтобы обеспечить единственность и устойчивость стационарного состояния открытой системы, имеет смысл глубокого физического принципа.

Книга насыщена геометрическими идеями. Она продолжает прекрасную традицию. Известна роль геометрических идей в механике. В термодинамике геометрический метод восходит к Дж. В. Гиббсу. В курсах физической химии в разделе, посвященном фазовым равновесиям, можно встретить треугольники Гиббса и Розебума, характеризующие изменение состава системы. Мировую известность получили труды Н. С. Курнакова, применившего геометрическую технику для исследования равновесий в многокомпонентных системах. В предлагаемой работе показано, что геометрические идеи, порой забываемые или недооцениваемые, плодотворны и в химической кинетике.

Именно геометрическая интерпретация позволила автору ввести ряд новых понятий, естественных и содержательных. Это понятие термодинамического дерева, которое заменяет собой область составов системы, если «слить» все термодинамически эквивалентные точки. Это понятие ЛРЩ-множества — остроумный термин (ЛРЩ — лебедь, рак и щука), точно представляющий ситуацию: процессы с различной стехиометрией «тянут» химическую систему в разные стороны.

Особо следует остановиться на приложении. Оно посвящено вопросам математической биологии, а именно эволюции распределения наследуемых единиц. В изучении этого классического объекта математической биологии одно время был застой, сейчас же наблюдается заметное оживление, и приятно отметить, что оно во многом связано с работами отечественных ученых. В 1978 г. математик С. М. Семенов, работающий совместно с биологом Ф. Н. Семеновским, опубликовал утверждение об отборе: из большой (непрерывной) совокупности наследуемых единиц в устойчивом стационарном распределении обычно может быть представлен сравнительно небольшой (дискретный) набор. Одновременно аналогичное утверждение опубликовал физик В. А. Охонин. Теоремы такого типа не являются, строго говоря, новыми. Они возникают всегда, когда рассматриваются уравнения с «наследованием» (в этом случае отсутствие некоторых наследуемых единиц в начальный момент времени обуславливает то, что они не появятся и в дальнейшем). Новизна здесь состояла в общности постановки задачи, стимулировавшей дальнейшие исследования. А. Н. Горбань доказал, что таким свойством дискретности обладают не только стационарные, но и любые предельные распределения, и указал, что стремление распределения к стационарному не обязательно (эффект дрейфа). Работа с таким результатом была опубликована в 1980 г. В этой же работе изучен не только общий вопрос о дискретности каждого предельного распределения, но и выяснено, сколько различных наследуемых единиц может в него входить.

Несколько упрощая, можно сказать, что оценка сверху дана через число существенных параметров системы, от которых зависят коэффициенты размножения. Она является сильным обобщением знаменитого принципа конкурентного исключения (Гаузе). Надо подчеркнуть, что оценивается разнообразие в отдельном предельном

распределении, а не сразу во всей их совокупности. Уже через год С. М. Семенов опубликовал более сильное утверждение: разнообразие, представленное во всей совокупности предельных распределений, обычно намного меньше исходного. Проведенные автором оценки этого разнообразия показывают, что тут мы имеем дело с дискретностью иного вида и доказанная теорема в общем случае означает только возможность малым возмущением исключить из системы много наследуемых единиц, оставляя все же в общем случае мелкую сеть, т. е. возможность перейти от систем с непрерывным разнообразием к системам с дискретным множеством наследуемых единиц, достаточно детально его приближающим. В 1979 г. была опубликована серия работ Л. И. Розоноэра и Е. И. Седых. Они детально исследовали простейшие уравнения с наследованием, учитывая малую изменчивость. Некоторые результаты этих работ уже имеют свои аналоги в общей постановке, другие — к сожалению, еще нет.

Таким образом, в книге рассматриваются вопросы и химической, и биологической кинетики. Эти области имеют идейно близкий аппарат, но объекты и цели их существенно различаются. Будущая теория химической эволюции, без которой наше понимание Жизни неполно, должна усвоить понятия обеих областей и преодолеть разрыв между ними. Необходимость такого синтеза прекрасно понимали пионер математической теории эволюции Дж. Б. С. Холдейн и автор «гиперцикла» М. Эйген, кстати сказать, лауреат Нобелевской премии за работы по химической релаксации.

Книга — не для легкого чтения, а для изучения. Многие разделы нуждаются и в более подробном изложении. В особенности это относится к представляющим общий интерес условию сбалансированности и теоремам об отборе. Изложение по характеру напоминает работы по теоретической физике. Точнее, книга — одна из первых по математической химии. Термин «математическая химия», использовавшийся еще М. В. Ломоносовым, а в XIX в. — Дюбуа-Реймоном и Я. Г. Вант-Гоффом, долго не употреблялся, по-видимому, из-за того, что отсутствовал ясно очерченный круг его приложения. Сейчас ситуация изменилась, и термин «математическая химия» полностью обрел права гражданства (наряду с привычным термином «математическая физика»).

Монография, на наш взгляд, будет полезна специалистам самых различных профилей: и физико-химикам, исследующим равновесия, и кинетикам, и биологам, и биофизикам, изучающим процессы эволюции, и специалистам по нестационарной технологии, которая уже нашла широкое применение в химических производствах (см. [6]) и несомненно распространится в последующем на производства биологические. Именно в нестационарной технологии стало ясно, что режимы со сверхравновесными концентрациями могут обеспечить большую величину производительности реактора. Задача ближайшего времени — дать техническое приложение теории обхода равновесия.

Р. Г. Хлебопрос, Г. С. Яблонский

ЛИТЕРАТУРА

1. Кипнис А. Я. Гульдберг и его вклад в развитие физической химии.— В кн.: Очерки по истории химии. М.: Изд-во АН СССР, 1963, с. 329—369.
2. Вант-Гофф Я. Г. Очерки по химической динамике. Л.: ОНТИ, 1936. 178 с.
3. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1975. 558 с.
4. Горбань А. Н., Быков В. И., Яблонский Г. С. Метод последовательного изучения динамики сложной каталитической реакции.— В кн.: Гетерогенный катализ/Труды IV Международного симпозиума по гетерогенному катализу, Варна, 2—5 окт. 1979 г. Т. 2. Изд. Болгарской АН, 1980, с. 157—162.
5. Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. 256 с.
6. Матрос Ю. Ш. Нестационарные процессы в каталитических реакторах. Новосибирск: Наука, 1982.



ВВЕДЕНИЕ



Химическая кинетика лежит на стыке трех наук — химии, физики и математики. Ее фундамент был заложен в конце прошлого века и в начале нынешнего трудами Дж. В. Гиббса [1], создавшего основы современной химической термодинамики, Я. Г. Вант-Гоффа [2], К. Гульдберга и П. Вааге.

После успехов теории цепных реакций [3] математиками интенсивно исследовался вопрос о связи особенностей динамики химической системы со структурой детального механизма реакции. Современное понимание этого вопроса во многом определяется результатами А. И. Вольперта и др. [4, 5], Б. Л. Кларка [6], А. Н. Ивановой и Б. Л. Тарнопольского [7] (см. также [8]).

Большой вклад в развитие химической кинетики внесли физики, занимавшиеся теорией горения. Классическая монография Д. А. Франк-Каменецкого [9] до сих пор может служить хорошим введением в этот круг задач (и шире — в химическую кинетику с учетом процессов переноса). С современным состоянием теории горения можно познакомиться по монографии Я. Б. Зельдовича с соавторами [10] (там же библиография).

Другое направление исследований шло от инженерной химии (Р. Арис [11, 12], И. И. Иоффе и Л. М. Письмен [13], Б. В. Вольтер и И. Е. Сальников [14], Ю. С. Снаговский и Г. М. Островский [15], М. Г. Слинько [16], В. В. Кафаров и др. [17]). Здесь большое внимание уделялось не только выделению эффекта, но и детальному численному и качественному исследованию конкретных систем.

Традиционной модельной системой среди гомогенных реакций является горение водорода (А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский [18], Б. Льюис, Г. Эльбе [19], В. И. Димитров [20]), а среди гетерогенных — окисление СО на металлах VIII группы (А. Голчет, Дж. М. Уайт [21], В. Главачек, Я. Вотруба [22], В. И. Быков, Г. С. Яблонский [23]).

После открытия Б. П. Белоусовым кинетических автоколебаний и работ А. М. Жаботинского [24] (а также М. Д. Корзухина [24]) выяснилась одна привлекательная черта химической кинетики: изучаемые системы могут давать примеры любого (по крайней мере, в принципе) динамического поведения. Возможность получать в рамках уравнений химической кинетики примеры сложной динами-

ки привела к появлению большого числа работ — см., например, монографии П. Гленсдорфа и И. Пригожина [25], Г. Николиса и И. Пригожина [26], Г. Хакена [27], обзоры М. Г. Слинько и Г. С. Яблонского [28], В. А. Васильева, Ю. М. Романовского и В. Г. Яхно [29], Р. Ариса [30]. Иногда исследования уравнений химической кинетики приводили и к постановке новых математических задач в теории динамических систем. Так был проведен, например, анализ медленных релаксаций динамических систем [31, 32], подробное изложение этих работ дано в книге [33].

Экзотические эффекты — автоколебания, диссипативные структуры и др. — могут наблюдаться лишь в открытых системах, обменивающихся веществом и энергией с неравновесным окружением. В закрытых системах с равновесным окружением все просто — система движется к своему равновесию. Качественное исследование закрытых систем было начато Я. Б. Зельдовичем [34]. Позже математики неоднократно переоткрывали для себя химическую термодинамику. О результатах можно судить по работам М. Фейнберга [35], Г. Ф. Остера и А. С. Перельсона [36], Дж. Уэя и Ч. Претера [37].

Настоящая книга адресована в основном двум категориям читателей: математикам, желающим разобраться в химической кинетике, и химикам, желающим знать, как выглядят некоторые детали химической термодинамики и кинетики с точки зрения математика.

Основной объект изучения — уравнения химической кинетики для закрытой гомогенной химической системы при постоянных и равновесных внешних условиях. Как уже говорилось, предельное поведение таких систем просто — они идут к своему равновесию. Однако интересно понять, что может происходить с ними по дороге к равновесию, — это, по существу, и было целью проведенного исследования. Предполагается (за исключением гл. 3), что химические реакции протекают достаточно медленно — так, чтобы «все остальное» (например, функцию распределения частиц по скоростям) можно было считать равновесным, а скорости реакций являлись функциями концентраций и температуры. Хотя значительная часть результатов справедлива в более общем случае, а в гл. 3 излагается формализм, применимый и ко многим быстрым реакциям, случай быстрых реакций отдельно не изучается.

Формализм химической кинетики изложен в гл. 2. Рассматриваются модели, основанные на механизме реакции. Механизм понимается как список элементарных реакций. Детально изучается вопрос о согласовании кинетики с термодинамикой. Здесь же вводятся основные понятия: список веществ, балансные соотношения, механизм реакции, химические потенциалы и др. Особое внимание уделено термодинамическим функциям Ляпунова. Это вызвано тем, что второе начало термодинамики для химической системы при фиксированных условиях протекания реакции состоит в убывании со временем соответствующей термодинамической функции Ляпунова. Выпуклость этих функций позволяет легко доказывать единствен-

ность точки термодинамического равновесия с положительными координатами при заданном значении балансов. Так, например, широко известная работа Я. Б. Зельдовича [34] состоит, по сути, в проверке выпуклости функции свободной энергии (энергии Гельмгольца) и свободной энтальпии (энергии Гиббса) для идеальных систем и утверждения о том, что из этого следует единственность положительной точки равновесия для изотермических процессов при заданных балансах как в изобарических, так и в изохорических условиях. При отсутствии в исследуемой области параметров фазовых переходов термодинамические функции Ляпунова обычно выпуклы. Точнее, их невыпуклость может быть интерпретирована как указание на возможность фазовых переходов. Значительная часть гл. 2 посвящена иллюстрации методов элементарной химической термодинамики.

В гл. 3 изложен формализм макрокинетики, применимый и в более общем случае. Поскольку неравновесной термодинамике посвящено большое число монографий (см., например, [25, 39—41]), разбирается только один подход к выводу уравнений макрокинетики. Здесь существенно использованы идеи Л. И. Розоноэра [42]. Достоинство этого подхода состоит в том, что из рассмотрения свойств микроскопического описания получен весьма общий и в то же время удобный для качественного и численного анализа вид уравнений макрокинетики. Вообще говоря, в практике моделирования сложных химических реакций редко удастся вывести конкретные уравнения макрокинетики из детального рассмотрения микроскопического описания. Роль микроописания состоит скорее в том, что с его помощью можно получить вид уравнений макрокинетики, согласованный с первыми принципами. Дальнейшее уточнение — подбор неизвестных функций и параметров — производится уже на макроскопическом уровне. Основной моделью микроописания, принятой в гл. 3, является эргодическая цепь Маркова — «грубое» микроописание.

Грубое микроописание занимает промежуточное положение между детальным микроописанием — уравнением Лиувилля — и макроскопической кинетикой. Оно описывает эволюцию со временем грубой функции распределения, которую можно получить усреднением истинной по ячейкам фазового пространства. Идея такого описания была высказана Дж. В. Гиббсом ([1, с. 159—162]). В дальнейшем оно детализировалось и привлекалось для обоснования макроскопической кинетики многими авторами — см., например, обсуждения этого вопроса Л. И. Розоноэром [42]. Сам термин и отчетливая формулировка идеи о грубом марковском микроописании принадлежат Эренфестам (1911).

Главная тема книги — термодинамический анализ уравнений химической кинетики. Решается вопрос: что можно сказать о динамике химической системы, если известны ее термодинамические функции? Это является частичной реализацией программы последовательного качественного анализа (ПоКА), намеченной в [43]. Идея ПоКА: исходный материал для построения кинетической мо-

дели состоит из набора разнородных сведений, как правило, разной степени достоверности, поэтому следует выяснить, какие ограничения на динамику накладывают различные составляющие исходной информации.

При построении кинетической модели можно выделить следующие этапы:

А — составление списка веществ;

Б — построение термодинамических функций;

В — принятие гипотезы о механизме реакции¹;

Г — выбор кинетического закона (обычно — закона действия масс);

Д — поиск констант скорости.

Если выполнены все этапы А—Д, то исследователь получает систему дифференциальных уравнений и при фиксированных условиях протекания реакции может, задав начальные условия, вычислить зависимость состава от времени. Если же, например, выполнены только этапы А, Б, то однозначной зависимости уже не найти. Все же и в этом случае можно получить некоторую качественную информацию о допустимом виде таких зависимостей. Дело в том, что если известны результаты начальных этапов, то уравнения уже не могут быть произвольными. Так, этап А фиксирует число переменных и набор балансных соотношений (линейных законов сохранения). Совместно с условием неотрицательности концентраций это позволяет указать по начальным данным многогранник, в котором должен находиться вектор состава системы в ходе реакции — балансный многогранник (используется также термин «многогранник реакции» — см. [81]). Если выполнен этап Б, то известны термодинамические функции Ляпунова, которые монотонно уменьшаются вдоль траектории. Это накладывает ограничения на возможный вид зависимости состава от времени. Принятие гипотезы о механизме реакции еще более сужает совокупность возможных траекторий [44]. Все эти ограничения на траектории системы могут быть описаны без прямого обращения к кинетическим уравнениям, от которых требуется лишь согласованность с термодинамикой и данным механизмом реакции.

ПоКА состоит из последовательности действий, соответствующих этапам А—Д. Для этапов А, Б получаем следующие шаги ПоКА:

А — строится балансный многогранник, соответствующий данному списку веществ, исследуется, как он зависит от значений балансов; Б — исследуется отношение термодинамического предпорядка в балансном многограннике: для точек N^1 , N^2 полагаем $N^1 \geq N^2$, если существует непрерывная кривая, идущая из N^1 в N^2 , вдоль которой термодинамическая функция Ляпунова монотонна (не возрастает).

Именно эти шаги ПоКА составляют основное содержание книги. В частности, детально рассмотрен вопрос о возможности обхода

¹ Всюду под механизмом реакции понимается список элементарных реакций, задаваемых своими стехиометрическими уравнениями.

равновесия для многокомпонентных систем. Если фазовое пространство (балансный многогранник) одномерно, то состояние системы все время будет лежать по ту же сторону равновесия, что и ее начальное состояние. Для неодномерного фазового пространства подобного строгого ограничения нет — возможен обход равновесия. Хотя в такой абстрактной формулировке возможность обхода равновесия возражений обычно не вызывает, простые примеры (см. гл. 1) сильно противоречат интуиции — немногие из опрошенных Р. Нахмансоном и автором квалифицированных физиков смогли правильно решить задачу из разд. 1.1. Первая глава книги посвящена детальному разбору простых примеров обхода равновесия.

Кроме возможности обхода равновесия, неожиданным на первый взгляд кажется и то, что в многомерном случае существуют ограничения на допустимую величину этого эффекта. Не всякое состояние, в котором термодинамическая функция Ляпунова меньше, чем в начальном, достижимо из этого начального состояния. Анализ таких областей недоступности и описанию совокупности состояний, достижимых из данного начального, посвящена гл. 5. Несколько упрощая, можно сказать, что в ней построен многомерный аналог невозможности перехода через равновесие. В этом построении существенно используется граф ребер балансного многогранника. Анализ балансных многогранников (гл. 4) и областей недоступности изложен, следуя работе автора [45].

Изучение структуры многогранника, заданного системой уравнений $Ax = b$ и неравенств $x_i \geq 0$, — традиционная задача линейного программирования [46—48], поэтому гл. 4 написана сжато — за деталями читатель отсылается к какому-нибудь из многочисленных учебников.

При изучении кривых, вдоль которых не возрастает термодинамическая функция Ляпунова, естественно возникает отношение термодинамической эквивалентности: $N^1 \sim N^2$, если существует идущая от N^1 к N^2 непрерывная кривая, вдоль которой термодинамическая функция Ляпунова постоянна. Если отождествить между собой термодинамически эквивалентные составы, то балансный многогранник перейдет в одномерное пространство — термодинамическое дерево. Это дерево есть пространство связанных компонент поверхностей уровня термодинамической функции Ляпунова в балансном многограннике. Такие объекты — «деревья функций» — возникли в теории функций довольно давно [49, 50]. В рассматриваемом случае построение дерева значительно облегчается двумя обстоятельствами: термодинамическая функция Ляпунова строго выпукла, и область, в которой она рассматривается, — многогранник. Поэтому термодинамическое дерево может быть построено с помощью исследования поведения термодинамической функции Ляпунова на 1-скелете балансного многогранника — совокупности точек его ребер (см. гл. 5). Использование термодинамического дерева позволяет наглядно и просто представить совокупность путей, вдоль которых монотонно меняется термодинамическая функция Ляпунова, в частности, описать области недоступности и множества составов, достижимых из данного начального.

Результаты глав 1—5 относятся к закрытым химическим системам с термодинамически равновесным окружением. В открытых системах предельное (при $t \rightarrow \infty$) поведение может сильно усложниться. Однако и здесь полезны оценки, основанные на использовании термодинамических функций Ляпунова. В частности, удается оценить область, в которой могут лежать стационарные состояния открытой системы. Эти оценки приведены в гл. 6. Там же даны оценки областей возможных стационарных состояний и нестационарных предельных точек системы с заданным механизмом реакции. Они относятся уже к этапу В, так же как и некоторые примеры из гл. 1. Оценки такого типа в прикладные исследования были впервые введены, вероятно, А. Н. Колмогоровым [51], изучавшим модели систем «хищник — жертва». Дальнейшее обобщение и развитие этого метода дано В. И. Опойцевым [52]. Непосредственно применить результаты [51, 52] к химическим системам обычно не удается — здесь имеет место скорее аналогия подходов к исследованию систем дифференциальных уравнений при неполной информации о правых частях. В химической термодинамике такой подход был предложен в работе [44] (см. также [8, 43, 53]).

Несомненно, этапы А—Д являются идеализацией реального моделирования. Тем не менее автор надеется, что предлагаемая процедура ПоКА и в том числе реализованные в этой книге ее шаги окажутся полезными для исследования динамики химических систем.

Предостережение. Не следует забывать, что термодинамические оценки — все же только оценки. Они относятся сразу ко всем возможным реакциям с данными термодинамическими характеристиками. Если найдена термодинамическая оценка сверху какой-либо величины (например, величины обхода равновесия), то для конкретной системы это означает лишь, что искомая величина больше быть не может. Большинство приводимых в книге оценок являются точными в следующем смысле: можно придумать такую реакцию, для которой искомая величина будет близка к своей оценке с наперед заданной точностью. Но это — придумать. Для конкретной системы близость величины и оценки не обязательна, гарантировано только неравенство.

Основная тема книги — оценки, входящие в состав ПоКА. Значительное место уделено также некоторым «побочным» темам. Обрисуем важнейшие из них.

В литературе по физической химии часто утверждается, что для согласования кинетики с термодинамикой необходимо выполнение принципа детального равновесия. Для закона действия масс поэтому предполагают, что отношение констант скорости прямой и обратной элементарных реакций равно константе равновесия, вычисленной по правилам термодинамики. Это равенство, очевидно, следует из термодинамики в тех случаях, когда в системе протекают только две элементарные реакции: прямая и обратная, или когда все стадии линейно независимы. Столь же очевидно, что в общем случае сложной химической реакции для констант составляющих

ее элементарных реакций такое равенство из термодинамики не следует и для его обоснования нужно привлекать микроскопические соображения, например принцип микроскопической обратимости [54]. В гл. 2 разобраны различные способы согласования термодинамики и кинетики. Среди них можно выделить два: постадийное согласование, ведущее к принципу детального равновесия, и условие сбалансированности. Постадийное согласование может быть получено из микрообратимости. Условие сбалансированности может рассматриваться как следствие применимости эргодического марковского микроописания (гл. 3). Первоначально оно возникло в химической кинетике как удобный формальный прием [55]. В отсутствие микрообратимости условие сбалансированности служит заменой принципа детального равновесия и соотношений Онсагера. Микрообратимость нарушается, например, при наличии магнитных полей. Конечно, в этом случае можно разделить величины на временно-четные и временно-нечетные и получить соответствующее обобщение неравновесной термодинамики [56], однако вне области применимости линейного приближения удобно воспользоваться условием сбалансированности, которое легко записать сразу.

Важно понимать, что условие сбалансированности, как и принцип детального равновесия, относится не просто к правым частям дифференциальных уравнений, а использует еще информацию об элементарных реакциях и кинетическом законе. Не зная этой дополнительной информации, нельзя, например, решить вопрос о сбалансированности системы $\dot{N} = f(N)$, где f — заданная функция, хотя некоторые необходимые условия сформулировать можно. Для сбалансированности необходимо существование глобальной функции Ляпунова, для детальности равновесия, кроме того, необходима вещественность собственных чисел матрицы линейного приближения $\partial f_i / \partial N_j$ во всех неподвижных точках. Эти условия недостаточны и неудобны для использования. Конструируя систему уравнений кинетики, необходимо сразу накладывать условие сбалансированности (в предположении адекватности марковского эргодического микроописания) или детального равновесия (в предположении микрообратимости). Эти априорные ограничения уменьшают число независимых параметров и тем самым упрощают построение модели. Они не приведут к противоречию с экспериментом, если, конечно, не сделаны ошибки в выборе кинетического закона и системы элементарных реакций.

Говоря о согласовании кинетики с термодинамикой, следует уточнить, что подразумевается под термином «термодинамика», — в последнее время его значение существенно расширилось и грозит поглотить всю физическую и химическую кинетику (неравновесная термодинамика). Всюду в книге, за исключением гл. 3, термодинамика понимается классически, в соответствии с формулировкой Клаузиуса: «Энергия мира постоянна. Энтропия мира стремится к максимуму». Эти слова взяты эпиграфом к знаменитому сочинению Гиббса «О равновесии гетерогенных веществ» [1, с. 61]. «Мир» понимается весьма скромно — как минимальная изолированная система, содержащая данную, и, естественно, предполагает

ся, что увеличение энтропии происходит монотонно. Кроме сохранения энергии «мира», есть и другие линейные балансы — см. гл. 2.

Часто приходится сталкиваться с утверждением о неприменимости понятий классической термодинамики к неравновесным процессам, к системам, находящимся вдали от равновесия. Это и верно, и неверно — все зависит от того, что имеется в виду под словосочетанием «вдали от равновесия». В различных контекстах ему придается по крайней мере три смысла. Во-первых, его относят к системам, для которых распределение ряда микроскопических переменных (например, энергии поступательного движения частиц) сильно отличается от равновесного — так, что эволюция обычных макроскопических переменных химической кинетики (N — состав, U — энергия, V — объем) не может быть описана дифференциальными уравнениями первого порядка (автономными, если окружение стационарно). Во-вторых, полагают, что закрытая система с равновесным окружением (в частности, изолированная) находится вдали от равновесия, если ее релаксация из данного состояния к малой окрестности равновесия будет продолжаться значительное время, в течение которого могут наблюдаться различные нелинейные эффекты: автоколебания, пространственное упорядочение и др. Третье употребление словосочетания «вдали от равновесия» относится к открытым системам, обменивающимся веществом и энергией с окружением, не находящимся в состоянии термодинамического равновесия.

Неприменимость классической термодинамики может быть связана с удаленностью от равновесия в первом смысле. Если же эволюция обычных макроскопических переменных может быть описана автономными дифференциальными уравнениями, то, как правило, можно использовать и аппарат термодинамики, а удаленность от равновесия во втором и третьем смыслах на это не влияет — от него зависят только способы использования термодинамических соотношений.

Применение термодинамики к открытым системам, моделью которых в гл. 6 служит реактор идеального смешения, позволяет получить следующий результат. Сопоставим открытой системе закрытую. Выберем в закрытой системе начальный состав, совпадающий с входящим составом открытой. Согласно термодинамическим ограничениям, множество возможных ω -предельных точек (стационарных состояний, точек предельных циклов и др.) открытой системы совпадает с множеством составов, достижимых из данного начального в закрытой системе по дороге к равновесию.

Приложение посвящено кинетике больших автокаталитических систем, возникающих в биологии при изучении естественного отбора. Их автокаталитичность связана с основными свойствами живого — размножением и наследованием. Значение этих свойств для построения теоретической биологии осознано очень давно. Н. В. Тимофеев-Ресовский вспоминает [57]: «Обсуждая с Дельбрюком и Дираком возможность формулировки... общебиологического исторического принципа, мы придумали выражение, по-моему, очень удоб-

ное,— конвариантная редупликация, т. е. редупликация живых частей, включающая наследственные вариации».

При математическом изучении эволюции биологических систем кажется естественным начинать со случая точной редупликации (наследования), вводя наследственные вариации позднее, и, считая их малыми, учитывать изменения наследуемых единиц в ходе размножения с помощью теории возмущений.

Неожиданно оказалось, что уже на основании свойств наследования и размножения при не очень обременительных технических предположениях можно построить довольно содержательную математическую теорию. Изложению некоторых фрагментов этой теории и посвящено приложение. Здесь применяется качественный подход, во многом родственны термодинамике и состоящий в том, что предельное поведение решений уравнений описывается с помощью точек максимума функций, принадлежащих некоторому компакту (в термодинамике равновесие — точка максимума энтропии). В отличие от термодинамики такое описание не постулируется, а выводится из свойства наследования.

Размножение и наследование выступают как основные, определяющие свойства живых существ при их изучении на временах, превосходящих время жизни одной особи.

Если же нас интересует отдельный организм, то эти свойства отступают на второй план, а основное значение приобретает обмен веществ, понимаемый широко и включающий постоянное химическое самообновление. Справедливости ради следует отметить, что многие свойства организма не могут быть поняты без исторического, эволюционного изучения, без решения (хотя бы приближенного и схематичного) вопроса: как возникли такие организмы? При недостатке информации место реконструкции реальной истории занимает «псевдоисторический» анализ — рассмотрение вопроса: как могли возникнуть такие организмы? Тем не менее очень продуктивен взгляд на живой организм как на сложное химическое производство, постоянно обновляющее свое оборудование. Многие успехи современной биофизики (см., например, [58]) связаны с такой точкой зрения.

Классическое определение Ф. Энгельса задолго до современных работ выдвинуло химическое самообновление на первый план. Напомним это определение [59, с. 82]: *«Жизнь есть способ существования белковых тел, и этот способ существования состоит по своему существу в постоянном самообновлении химических составных частей этих тел»*. Тут же, однако, Ф. Энгельс пишет (с. 84): *«Наша дефиниция жизни, разумеется, весьма недостаточна...»* И действительно, стоит перейти к временам, существенно превышающим время жизни особи,— временам отбора, и на первый план выходят свойства размножения и наследования. Но это еще не все. Более замечательные трансформации происходят с основной изучаемой единицей. Если на временах жизни особи основная единица — организм («химическое производство»), его органы («цеха») и, наконец, клетки и внутриклеточные структуры («реакторы»), а также

различные «транспортные сети» и системы управления, то на временах отбора их место занимают наследуемые единицы. Понятие наследуемой единицы, на первый взгляд, сложнее, чем понятие «организм»: организмы даны нам непосредственно, а наследуемую единицу надо еще распознать и выделить. Можно определить ее как то, что на интересующих нас временах передается от поколения к поколению (размножается) практически без изменений (разрабатываемый формализм легко обобщается с учетом достаточно малой изменчивости). Можно давать и другие определения, но во всех вариантах должны сохраняться два свойства наследуемых единиц: передача от поколения к поколению («бессмертие») и малая изменчивость (отсутствие «самозарождения»²). Вообще, определения в естественных науках (особенно в биологии) не носят и, главное, не должны носить той степени однозначности, с какой мы сталкиваемся в математике. Задача определения здесь не столько логико-лингвистическая (дать понятию полностью эквивалентную замену так, чтобы вместо него можно было в любое высказывание подставить формулировку определения), сколько эвристическая: выразить в сконцентрированном виде наше знание об объекте и дать исследовательскую установку, отделив главное от второстепенного.

Что же может быть наследуемой единицей? Перечислить априори все возможные варианты нельзя. Укажем основные примеры. В первую очередь это гены. Несколько сцепленных между собой генов также могут рассматриваться как наследуемая единица — суперген — на таких временах, для которых вероятностью разрыва супергена при кроссинговерах можно пренебречь. Возможно объединить такие понятия, как ген, суперген и их аналоги, в одно родовое. Так, С. Э. Шноль пишет [60, с. 231]: «Конвариантно воспроизводящиеся матричные полимерные молекулы — предмет естественного отбора — становятся объектом эволюционного развития. Такая эволюция называется биологической эволюцией» (на эту тему см. также [61]). Если в силу какой-либо причины все популяции с хорошей точностью репродуктивно изолированы и на интересующих нас временах можно пренебречь потоками генов между ними, то появляется новая наследуемая переменная — генофонд популяции. Ее можно назвать переменной «второго этажа», так как она возникает не за счет изменения «матричных» полимерных молекул, а из-за некоторых деталей их функционирования — репродуктивной изоляции. Внимательный взгляд может обнаружить огромное количество «этажей наследования». Это явление еще ждет своего детального исследования. Оно может быть связано с особенностями функционирования наследуемых единиц «первого этажа» — макромолекул, но все же естественный путь для его понимания — изучение динамики отбора и обусловленных наследованием принципов оптимальности. Кажется весьма вероятным, что явление «этажей наследования» по своему происхождению родственно образова-

² Формально большая изменчивость аналогична самозарождению — рождению не из себе подобного.

нию коалиций, хорошо изученному в теории экономического поведения [62].

Возможны и совсем нестандартные наследуемые единицы, например фаза клеточного деления при фиксированном его периоде. «Отбор» по фазе приводит, как правило, к автосинхронизации деления (см. приложение). Близкие эффекты отмечались и ранее [63, гл. 8].

Кроме времени жизни особи и времени отбора, за которое сменяется достаточно много поколений, по наследуемые единицы изменяются мало³, есть по крайней мере еще одно характерное время — время макроэволюции, в течение которого появляются существенно новые формы жизни. В связи с этим возникает проблема редукции (сведения): сводится ли макроэволюция к совместному действию отбора и малой изменчивости в течение длительного времени? Точнее, как и во всех проблемах редукции, есть два вопроса: возможно ли такое сведение в принципе, в рамках абстракции потенциальной осуществимости, и, во-вторых, существуют ли конструктивные способы объяснения макроэволюции на основе отбора и малой изменчивости? Поясним различия между принципиальной сводимостью и конструктивным сведением на двух примерах. У подавляющего большинства физиков не вызывает сомнения принципиальная сводимость статистической физики и макрокинетики к законам движения отдельных частиц, но конструктивная редукция, обоснованный вывод макрокинетики встречает огромные трудности. Химические свойства веществ, несомненно, могут быть в принципе объяснены на основе квантовой механики, однако успехи квантовой химии пока ограничиваются изучением сравнительно простых веществ. Так же и в проблеме макроэволюции: серьезных возражений против ее принципиальной сводимости к микроэволюционным сдвигам не видно, однако отсутствие убедительных для большинства биологов примеров конструктивной редукции вызывает дискуссии.

Основная задача приложения — получить из максимально общих предположений результаты о принципах оптимальности и отборе. Излагаемое исследование является продолжением известных работ по моделированию эволюции, начало которым было положено Дж. Б. С. Холдейном [64], С. Райтом и Р. Фишером. Принципам оптимальности в биологии посвящена обширная литература (см., например, [65—67]). Отличие данной работы состоит в общности постановки, которая, конечно, обедняет результаты, но, с другой стороны, позволяет надеяться на получение следствий из фундаментальных общих свойств (а не из упрощающих предположений) и на выяснение того, что при наличии этих общих свойств является типичным и какая динамика отбора с ними совместима.

«Если многое из подытоженных здесь исследований доказало только несомненное, то это несомненное очевидно заслуживает того, чтобы быть доказанным» (Дж. Б. С. Холдейн [64, с. 119]).

³ Ответ на вопрос о том, какие различия малы, в конкретных ситуациях часто не очевиден и требует отдельного изучения.

Всё же не все полученные результаты были заранее очевидны из рассмотрения простых моделей. Наиболее важным из обнаруженных неожиданностей кажется следующий «эффект дрейфа». Специфика выводимых принципов оптимальности приводит к тому, что отношение «быть лучше», формулируемое с их помощью, не всегда транзитивно. Возможна такая ситуация: B лучше A (вытесняет A), C лучше B , а A лучше C , т. е. C вытесняется A (A, B, C — наследуемые единицы). Это было обнаружено автором в 1978 г. и опубликовано в 1980 г. [68].

Большинство излагаемых в приложении результатов получено автором (отчасти совместно с В. А. Охониным) в 1977—1979 гг. и опубликовано в виде препринтов в 1978—1980 гг. Эти работы докладывались на семинарах в Красноярске, Москве (МГУ), Пушкино (НИВЦ), Черноголовке (Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау) и Новосибирске (Институт автоматики и электрометрии), обсуждались с А. Д. Базыкиным, И. И. Гительзоном, В. Е. Захаровым, В. С. Львовым, А. М. Молчановым, Л. И. Розоноэром, С. М. Семеновым. Автор рад возможности поблагодарить всех собеседников за благожелательное внимание, полезные замечания и критику.

Книга не является учебником. Читатель, впервые знакомящийся с предметом, может обратиться за дополнительными сведениями к следующей литературе: по термодинамике — к учебникам [69, 70] и обстоятельным монографиям [71, 72], по химической кинетике — к книгам [73, 74, 8] (следует обратить внимание на брошюры [75, 76], содержащие краткое и доступное изложение основных понятий), по выпуклому анализу — к монографии Р. Рокафеллара [77], а по теории устойчивости — к книге Б. П. Демидовича [78]. Для понимания приложения требуются дополнительные (по отношению к университетскому курсу) сведения из функционального анализа, в связи с этим укажем недавно вышедшую небольшую книгу [79], содержащую значительную часть необходимого материала. Детальное изучение перечисленной литературы не предполагается.

Библиография, содержащаяся в книге, разумеется, не полна. Полный список литературы насчитывал бы тысячи наименований, поэтому указаны в основном те работы, изучение которых повлияло на автора. Приведено также несколько ссылок исторического характера.

Большое влияние на автора оказали В. И. Быков, А. И. Вольперт, Л. И. Розоноэр, Р. Г. Хлебопрос и Г. С. Яблонский, который, в частности, поставил в 1977 г. задачу об обходе равновесия как в закрытых системах, так и в реакторах идеального смешения. В. А. Охонину принадлежит постановка ряда задач, решение которых дано в приложении. Ю. С. Ильяшенко заметил, что предложенное в работе понятие «термодинамическое дерево» является частным случаем «дерева функции», введенного А. С. Кронродом [49] и использованного А. Н. Колмогоровым и В. И. Арнольдом для решения классической задачи о представлении функций нескольких

переменных в виде суперпозиций функций меньшего числа переменных [50].

Стимулирующую роль сыграли беседы с Я. Г. Синаем и М. А. Шубиным.

6 ноября 1983 г.

Красноярск

ЛИТЕРАТУРА

1. Гиббс Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
2. Вант-Гофф Я. Г. Очерки по химической динамике. Л.: ОНТИ, 1936. 178 с.
3. Семенов Н. Н. Цепные реакции. Л.: Госхимиздат, 1934. 555 с.
4. Вольперт А. И. Дифференциальные уравнения на графах.— Мат. сб., 1972, т. 88, № 4, с. 1019—1023.
5. Вольперт А. И., Гельман Е. А., Иванова А. Н. Некоторые вопросы качественной теории дифференциальных уравнений на графах. Черноголовка, 1975. Препринт/ОИХФ АН СССР.
6. Clarke B. L. Stability of complex reaction networks.— Adv. Chem. Phys., 1980, v. 43, p. 7—215.
7. Иванова А. Н., Тарнопольский 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, № 6, с. 1541—1548.
8. Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. 256 с.
9. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
10. Математическая теория горения и взрыва/Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. М.: Наука, 1980. 478 с.
11. Арис Р. Анализ процессов в химических реакторах. Л.: Химия, 1967. 328 с.
12. Aris R. The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalysts. Oxford: Clarendon Press, 1975, v. 1, 442 p.; v. 2, 217 p.
13. Иоффе И. И., Письмен Л. М. Инженерная химия гетерогенного катализа. Л.: Химия, 1972. 464 с.
14. Вольтер Б. В., Сальников И. Е. Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия, 1981. 198 с.
15. Снаговский Ю. С., Островский Г. М. Моделирование кинетики гетерогенно-каталитических процессов. М.: Наука, 1976. 248 с.
16. Слинько М. Г. Моделирование химических реакторов. Новосибирск: Наука, 1968. 98 с.
17. Процессы и аппараты химической технологии. Итоги науки и техники. Т. 5/ Под ред. В. В. Кафарова. М.: изд. ВИНТИ, 1977. 195 с.
18. Налбандян А. Б., Воеводский В. В. Механизм окисления и горения водорода в газовой фазе. М.: Изд-во АН СССР, 1949.
19. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968. 592 с.
20. Димитров В. И. Простая кинетика. Новосибирск: Наука, 1982. 380 с.
21. Golchet A., White J. M. Rates and coverages in the low pressures Pt-catalyzed oxidation of CO.— J. of Catal., 1978, v. 53, N 2, p. 245—259.
22. Hlavacek V., Votruba J. Steady State Operation of fixed Bed Reactors and Monolithic Structures in Chemical Reactor Theory.— In: A Review. Ed. Lapidus L., Amundson N. R. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1977.
23. Bykov V. I., Yablonskii G. S. Steady-state multiplicity in heterogeneous catalytic reactions.— Int. Chem. Eng., 1981, v. 21, N 1, p. 142—155.
24. Жаботинский А. М. Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974. 178 с.
25. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
26. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.

27. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980. 404 с.
28. Слинёко М. Г., Яблонский Г. С. Динамика гетерогенных каталитических реакций.— В кн.: Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. Проблемы кинетики и катализа. Т. 17. М.: Наука, 1978, с. 154—169.
29. Васильев В. А., Романовский Ю. М., Яхно В. Г. Автоволновые процессы в распределенных кинетических системах.— Успехи физ. наук, 1979, т. 128, № 4, с. 625—666.
30. Aris R. Chemical Reactors and some bifurcation phenomena.— Ann. N. Y. Acad. of Sci., 1979, v. 316, p. 314—331.
31. Горбань А. Н., Чересиз В. М. Медленные релаксации динамических систем и бифуркации ω -предельных множеств.— Докл. АН СССР, 1981, т. 261, № 5, с. 1050—1054.
32. Горбань А. Н. Медленные релаксации возмущенных систем. Красноярск, 1980. 8 с. Препринт № 27/ВЦ СО АН СССР.
33. Яблонский Г. С., Быков В. И., Елохин В. И. Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа. Новосибирск: Наука, 1984.
34. Зельдович Я. Б. О единственности решений уравнений закона действующих масс.— Журн. физ. химии, 1938, т. 11, № 5, с. 685—687.
35. Feinberg M. On chemical kinetics of a certain class.— Arch. Rat. Mech. Anal., 1972, v. 46, N 1, p. 1—41.
36. Oster G. F., Perelson A. S. Chemical Reaction Dynamics, I.— Arch. Rat. Mech. Anal., 1974, v. 55, N 3, p. 230—274. II.— Ibid., v. 57, N 1, p. 31—98.
37. Уэй Дж., Претер Ч. Структура и анализ сложных реакционных систем.— В кн.: Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции. М.: Мир, 1965, с. 69—280.
38. Горбань А. Н., Яблонский Г. С., Быков В. И. Путь к равновесию.— В кн.: Математические проблемы химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1980, с. 37—47.
39. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967. 544 с.
40. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
41. Дьярмати И. Неравновесная термодинамика: теория поля и вариационные принципы. М.: Мир, 1974. 326 с.
42. Розоноэр Л. И. Термодинамика необратимых процессов вдали от равновесия.— В кн.: Термодинамика и кинетика биологических процессов. М.: Наука, 1980, с. 169—186.
43. Горбань А. Н., Быков В. И., Яблонский Г. С. Метод последовательного изучения динамики каталитической реакции.— В кн.: Гетерогенный катализ/Труды IV Международного симпозиума по гетерогенному катализу. Варна, 2—5 окт. 1979 г. Т. 2. Изд. Болгарской АН, 1980, с. 157—162.
44. Gorban A. N. Invariant sets for kinetic equations.— React. Kinet. Catal. Lett., 1979, v. 10, N 2, p. 187—190.
45. Горбань А. Н. Методы качественного исследования уравнений химической кинетики.— Численные методы механики сплошной среды, 1979, т. 10, № 4, с. 42—59. Ин-т теорет. и прикл. механики СО АН СССР, Новосибирск.
46. Гасс С. Линейное программирование. М.: Физматгиз, 1961. 303 с.
47. Данциг Дж. Б. Линейное программирование, его обобщения и применение. М.: Прогресс, 1966. 600 с.
48. Гольдштейн Е. Г., Юдин Д. Б. Линейное программирование, теория, методы и приложения. М.: Наука, 1969.
49. Кронрод А. С. О функциях двух переменных.— Успехи мат. наук, 1950, т. 5, № 1, с. 24—134.
50. Арнольд В. И. О представлении функций нескольких переменных в виде суперпозиции функций меньшего числа переменных.— Мат. просвещение, 1958, № 3, с. 41—61.
51. Колмогоров А. Н. Качественное изучение математических моделей популяций.— Проблемы кибернетики, 1972, вып. 25, с. 100—106.
52. Опойцев В. И. Равновесие и устойчивость в моделях коллективного поведения. М.: Наука, 1977. 245 с.
53. Горбань А. Н., Яблонский Г. С. Об одной неиспользованной возможности в планировании кинетического эксперимента.— Докл. АН СССР, 1980, т. 250, № 5, с. 1171—1174.

54. Boyd R. K. Detail balance in a chemical kinetics as a consequence of microscopic reversibility.—J. Chem. Phys., 1974, v. 60, N 6, p. 1214—1220.
55. 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.
56. Стратонович Р. Л. Флуктуационно-диссипативная термодинамика с временно-четными и временно-нечетными переменными.—Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия. 1970, № 5, с. 479—486.
57. Тимофеев-Ресовский Н. В. Генетика, эволюция и теоретическая биология.—Природа, 1980, № 9, с. 64.
58. Иваницкий Г. Р., Кринский В. И., Сельков Е. Е. Математическая биофизика клетки. М.: Наука, 1978. 310 с.
59. Марке К., Энгельс Ф. Собр. соч. Изд., 2-е, т. 20, с. 82, 84.
60. Шноль С. Э. Физико-химические факторы биологической эволюции. М.: Наука, 1979. 262 с.
61. Эйген М., Шустер П. Гиперцикл. Принципы самоорганизации макромолекул. М.: Мир, 1982. 270 с.
62. Нейман Дж. фон, Моргенштерн О. Теория игр и экономическое поведение. М.: Наука, 1970. 708 с.
63. Романовский Ю. М., Степанова Н. В., Чернавский Д. С. Математическое моделирование в биофизике. М.: Наука, 1975. 343 с.
64. Холдэн Дж. Б. С. Факторы эволюции. М.—Л.: Биомедгиз, 1935. 122 с.
65. Розен Р. Принцип оптимальности в биологии. М.: Мир, 1969. 215 с.
66. Экстремальные принципы в биологии и физиологии/Ханин М. А., Дорфман Н. Л., Бухаров И. Б., Левадный В. Г. М.: Наука, 1978.
67. Инсаров Г. Э., Семенов С. М. Математическое моделирование биоценозов на основе принципа Холдейна — Семейского.— В кн.: Термодинамика и кинетика биологических процессов. М.: Наука, 1980, с. 240—246.
68. Несколько задач динамики сообществ/Горбань А. Н., Охонин В. А., Хлебопрос Р. Г. и др. Красноярск, 1980. 52 с. Препринт/ИФ СО АН СССР.
69. Киттель Ч. Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977. 336 с.
70. Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1977. 552 с.
71. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. М.: Химия. 1975. 583 с.
72. Кричевский И. Р. Понятия и основы термодинамики. М.: Химия, 1970. 439 с.
73. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974. 400 с.
74. Киперман С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 349 с.
75. Семенов Н. Н. Развитие теории цепных реакций и теплового самовоспламенения. М.: Знание, 1969. 94 с.
76. Яблонский Г. С., Спивак С. И. Математические модели химической кинетики. М.: Знание, 1977. 64 с.
77. Рокафеллар Р. Выпуклый анализ. М.: Мир, 1973. 469 с.
78. Демидович Б. П. Лекции по математической теории устойчивости. М.: Наука, 1967. 472 с.
79. Кутателадзе С. С. Основы функционального анализа. Новосибирск: Наука, 1983. 220 с.



ГЛАВА 1

ПРОСТЫЕ ПРИМЕРЫ

1.1. ТЕПЛООБМЕН



Яркие примеры обхода равновесия можно получить, рассматривая следующую задачу.

Задача. Два тела одинаковой теплоемкости имеют различную температуру (первое — горячее, второе — холодное): $T_1 > T_2$. Можно ли так организовать тепловой контакт между ними, чтобы в результате только теплопередачи горячее тело стало холодным, а холодное — горячим? Возможен ли полный обмен температурами (или почти полный)?

Решение. Пусть тела представляют собой одинаковые тонкие прямоугольные пластины. Проведем одну пластину по другой так, как показано на рис. 1.1, а. Пусть L — длина пластины, d — толщина, а σ — температуропроводность материала пластин. Если L/d достаточно велико, то можно выбрать такую скорость v , что

$$L\sigma/d^2 \gg v \gg \sigma/L \quad (L \gg \sqrt{\sigma L/v} \gg d); \quad (1.1)$$

Для такой скорости v теплопереносом вдоль пластин можно пренебречь, а теплопередачу по толщине пластин считать мгновенной. В соответствии с этим положим температуру по толщине пластин постоянной, а температуру обеих пластин в точках контакта равной и запишем закон сохранения энергии:

$$\begin{aligned} T(x, t + \Delta t) &= [T(x, t) + T(x - v\Delta t, t)]/2; \\ \partial T/\partial t + (v/2)\partial T/\partial x &= 0; \quad T = f(x - vt/2). \end{aligned} \quad (1.2)$$

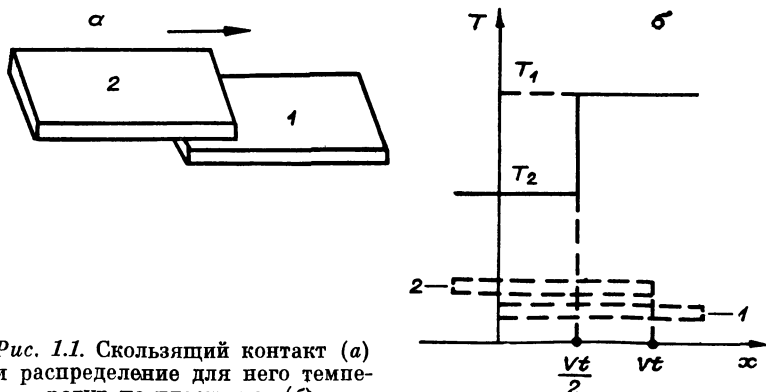


Рис. 1.1. Скользящий контакт (а) и распределение для него температур по пластинам (б).

Поскольку $T(x, 0) = (T_1 + T_2)/2 + ((T_1 - T_2)/2) \operatorname{sign} x$, из (1.2) получаем

$$T = (T_1 + T_2)/2 + ((T_1 - T_2)/2) \operatorname{sign} (x - vt/2) \quad (1.3)$$

при $0 \leq vt \leq L$ (см. рис. 1.1, б). Аналогично (1.3) верно и при $L < vt \leq 2L$. Поэтому после прекращения контакта пластины поменяются температурами. Несомненно, в реальной ситуации какой-то прирост энтропии наблюдаться будет и фронт теплообмена будет иметь конечную ширину, однако «степень неупругости» $(S' - S)/S$ (S — энтропия до контакта, S' — энтропия после контакта) может быть при этом сколь угодно мала — по крайней мере в принципе.

Задачу в таком виде автор узнал от Р. Нахмансона. Устройства, реализующие принцип решения (противоток), известны давно. Это обычные теплообменники. Тем не менее задачи подобного типа вызывают при первом знакомстве с ними известные трудности. Даже квалифицированным физикам часто на первый взгляд кажется, что подобный «упругий» теплообмен принципиально невозможен. Это вызвано, вероятно, «одномерной» интуицией — если фазовое пространство одномерно, то обойти равновесие невозможно. Если бы температура обоих тел не изменялась от точки к точке, то в отсутствие третьих тел состояние системы при фиксированных начальных значениях T_1 , T_2 однозначно описывалось бы заданием температуры одного из тел в силу сохранения энергии. В простейших случаях при постоянной одинаковой теплоемкости $T_1 + T_2 = \text{const}$. Рассмотрим подробнее двумерные системы. Пусть температура одного тела пространственно однородна, второе же состоит из двух половин, в каждой из которых температура пространственно однородна, а коэффициент теплопередачи между половинами мы можем произвольно изменять от некоторой конечной величины до нуля. Предположение о пространственной однородности означает, что перенос тепла внутри тел (половинок) происходит намного быстрее, чем теплообмен между ними: существует такое малое $\varepsilon > 0$, что вне ε -окрестности поверхности контакта перепады температур внутри тел малы по сравнению с разностями температур между телами. Для тройных контактов предполагается, что расстояние между двумя поверхностями различных парных контактов всегда превышает ε . Величина ε должна быть намного меньше всех линейных размеров тел. Дальнейшая конкретизация этого условия (очевидного для прямоугольных брусков) уведет нас несколько в сторону, поэтому отметим здесь лишь то, что она возможна, и вернемся к задаче. Для простоты выкладки предположим, что в рассматриваемом интервале температур теплоемкости тел постоянны. По сути здесь мы имеем дело с тремя телами. Одно из них имеет теплоемкость c , два других (половины второго тела) — $c/2$. Обозначим их температуры T_1 , T_2 , T_3 . Закон сохранения энергии дает $T_1 + (T_2 + T_3)/2 = \text{const}$. Предполагается, что как в начальном, так и в конечном состоянии $T_2 = T_3$. Воспользовавшись законом сохранения, можно выразить T_1 через T_2 , T_3 : $T_1 = 2T^* - (T_2 + T_3)/2$, где $2T^* = T_1^0 + (T_2^0 + T_3^0)/2$, $T_{1,2,3}^0$ — температуры в на-

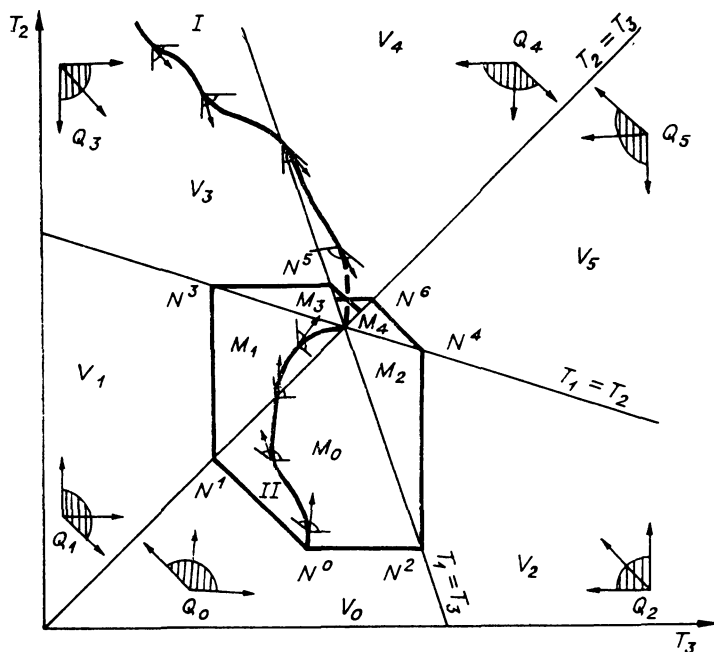


Рис. 1.2. Отсеки V_i , углы возможных направлений Q_i (заштрихованы), примеры допустимых путей (I, II) и множество состояний, достижимых из данного начального N_0 (область с выделенной границей), для теплообмена трех тел (при соотношении теплоемкостей $c_1 = 2c_2 = 2c_3$).

чальном состоянии. Плоскость с декартовыми координатами T_2 , T_3 разобьем линиями частных равновесий — тремя прямыми с уравнениями $T_1 = T_2$, $T_1 = T_3$ и $T_2 = T_3$. Эти прямые пересекаются в одной точке равновесия, где $T_1 = T_2 = T_3 = T^*$, и разделяют плоскость на 6 углов (рис. 1.2). Далее такие углы называют *отсеками*. Каждый отсек соответствует одной расстановке знаков в неравенствах между T_1 и T_2 , T_2 и T_3 , T_1 и T_3 из следующих: а) $T_1 > T_2$, $T_1 > T_3$, $T_2 > T_3$; б) $T_1 < T_2$, $T_1 < T_3$, $T_2 > T_3$; в) $T_1 < T_2$, $T_1 > T_3$, $T_2 > T_3$; г) $T_1 < T_2$, $T_1 < T_3$, $T_2 < T_3$; д) $T_1 > T_2$, $T_1 < T_3$, $T_2 < T_3$; е) $T_1 > T_2$, $T_1 > T_3$, $T_2 < T_3$. Возможны еще два способа расстановки знаков в этих неравенствах: $T_1 > T_2$, $T_1 < T_3$, $T_2 > T_3$ и $T_1 < T_2$, $T_1 > T_3$, $T_2 < T_3$, но они внутренние противоречивы, и им не соответствует ни одного отсека.

Рассмотрим движение системы при наличии контактов между телами. Если приведены в контакт первое и второе тело, а третье изолировано, то движение происходит вдоль прямой $T_3 = \text{const}$ по направлению к точке ее пересечения с прямой $T_1 = T_2$. Аналогично и для других контактов. В каждом отсеке есть тройка направлений движения, соответствующая трем парным контактам (рис. 1.2). В случае тройного контакта направление движения есть сумма с положительными коэффициентами направляющих векторов для

нарных контактов (это обусловлено предполагаемой однородностью температуры тел). В каждом отсеке множество таких сумм образует угол (рис. 1.2) — угол возможных направлений движения. Гладкая кривая с выделенным направлением движения есть допустимый путь перемещения системы, если в каждой ее точке касательный вектор, ориентированный по направлению движения, лежит в угле возможных направлений (рис. 1.2). Угол возможных направлений выбирается в соответствии с тем отсеком, где лежит точка. Линия частичного равновесия считается принадлежащей обоим граничным с ней отсекам, а угол возможных направлений для лежащих на ней точек есть пересечение углов, соответствующих прилегающим отсекам.

Для каждого начального состояния построим область состояний, в которые можно попасть из него, двигаясь по допустимым путям. Пусть N^0 — начальное состояние (рис. 1.2), N^0 лежит в отсеке V_0 , Q_0 — соответствующий угол возможных направлений. Перенесем вершину этого угла в точку N^0 и рассмотрим его пересечение с V_0 : $M_0 = V_0 \cap (N^0 + Q_0)$. Обозначим N^1 и N^2 наиболее удаленные от равновесия точки этого множества, лежащие на граничных прямых V_0 . Соответствующие соседние отсеки обозначим V_1 , V_2 , а углы возможных направлений — Q_1 , Q_2 . Перенесем вершины углов Q_1 , Q_2 в точки N^1 , N^2 и рассмотрим их пересечения с V_1 , V_2 соответственно $M_1 = V_1 \cap (N^1 + Q_1)$ и $M_2 = V_2 \cap (N^2 + Q_2)$. В этих множествах есть точки, лежащие на прямых, ограничивающих V_1 , V_2 и не примыкающих к V_0 . Выберем из них самые далекие от равновесия и повторим построение (рис. 1.2). Будем повторять описанное построение до тех пор, пока после очередного шага не перестанут появляться новые точки. Получим множество $M = \cup M_i$ ($i = 1, \dots, 6$). Это множество всех состояний, достижимых из N^0 .

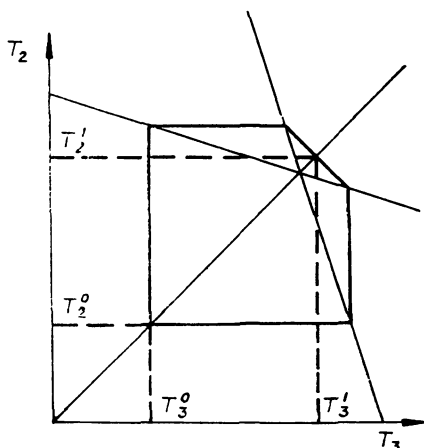
По условию исходной задачи в начальный и конечный моменты $T_2 = T_3$. Обозначая температуры в конечном состоянии $T'_{1,2,3}$ и повторяя построения рис. 1.2, получим (рис. 1.3): если $T_1^0 > T_{2,3}$, то

$$\begin{aligned} \max T'_{2,3} &= (5T_1^0 + 4T_{2,3}^0)/9; \\ \min T'_1 &= (4T_1^0 + 5T_{2,3}^0)/9; \\ \max (T'_{2,3} - T'_1) &= (T_1^0 - T_{2,3}^0)/9. \end{aligned} \quad (1.4)$$

Способ реализации (1.4) состоит в следующем: первое тело приводится в равновесие с одной половиной второго, их температура становится равной $(T_{2,3}^0 + 2T_1^0)/3$. Затем первое тело приводится в равновесие со второй половиной. При этом оно приобретает температуру $(4T_1^0 + 5T_{2,3}^0)/9$. Затем в равновесие приходят половины между собой. Их конечная температура $(5T_1^0 + 4T_{2,3}^0)/9$.

Второе решение задачи теплообмена состоит в использовании третьего тела для увеличения размерности системы. При этом начальное и конечное состояния третьего тела совпадают. Рассмотрим подробно двумерный вариант этого решения. Пусть нужно

Рис. 1.3. Теплообмен трех тел с максимальным эффектом обхода равновесия ($T_2^0 = T_3^0$, $T_2' = T_3'$).



провести теплообмен между двумя телами температуры T_1^0 и T_2^0 с участием третьего тела температуры T_3^0 , причем в конечном состоянии температура третьего тела вновь должна быть T_3^0 . Предположим, что температура внутри каждого тела пространственно однородна, а теплоемкости равны и постоянны. Положим $T^* =$

$= (T_1^0 + T_2^0 + T_3^0)/3$ и выразим T_3 через $T_{1,2}$: $T_3 = 3T^* - T_1 - T_2$. Плоскость с декартовыми координатами T_1, T_2 разбивается прямыми частичных равновесий $T_1 = T_2, T_2 = T_3, T_3 = T_1$ на шесть отсеков (рис. 1.4). Как и выше, каждому отсеку сопоставляется угол возможных направлений движения. Пусть $T_1^0 > T_2^0$. Существует три варианта начальных условий: ($T_1^0 > T_3^0, T_2^0 > T_3^0$), ($T_1^0 > T_3^0, T_2^0 < T_3^0$) ($T_1^0 < T_3^0, T_2^0 < T_3^0$). Как в первом, так и в третьем случае получить в конечном состоянии $T_1' < T_2'$ невозможно. Это очевидно: если в первом случае ($T_1^0 > T_3^0, T_2^0 > T_3^0$) третье тело нагреется, то охладить его потом будет нечем, так как все тела будут иметь температуру большую, чем T_3^0 , аналогично, если в третьем случае ($T_1^0 < T_3^0, T_2^0 < T_3^0$) третье тело охладится, то нагреть его уже будет нечем. Если же $T_1^0 > T_3^0 > T_2^0$, то обход равновесия возможен. Пусть $T_3^0 < T^*$. В этом случае наилучший результат (максимум $T_2' - T_1'$) получается так (рис. 1.4, а, б). Вначале приводятся в равновесие второе (холодное) и третье тела. Их температуры становятся равными $(T_3^0 + T_2^0)/2 = T^* - (T_1^0 - T^*)/2$. Затем второе тело приводится в равновесие с первым (горячим) и они приобретают температуру $T^* + (T_1^0 - T^*)/4$. Далее первое тело приводится в контакт с третьим. Если их держать в контакте до установления равновесия, то температура будет $T^* - (T_1^0 - T^*)/8$. В том случае, когда $T^* - (T_1^0 - T^*)/8 \geq T_3^0$ (рис. 1.4, а), контакт поддерживается до того момента, когда температура третьего тела станет равна T_3^0 , а температура первого соответственно $T^* + (T^* - T_3^0) - (T_1^0 + T^*)/4$. На этом теплообмен заканчивается: получаем $T_2' - T_1' = (T_3^0 - T_2^0)/2$. Если $T^* - (T_1^0 - T^*)/8 < T_3^0$ (рис. 1.4, б), то первое и третье тела держат в контакте до установления равновесия, после чего третье тело дополнительно подогревают, приводя его в контакт со вторым, до тех пор, пока T_3 не станет равным T_3^0 . При этом $T_1' = T^* - (T_1^0 -$

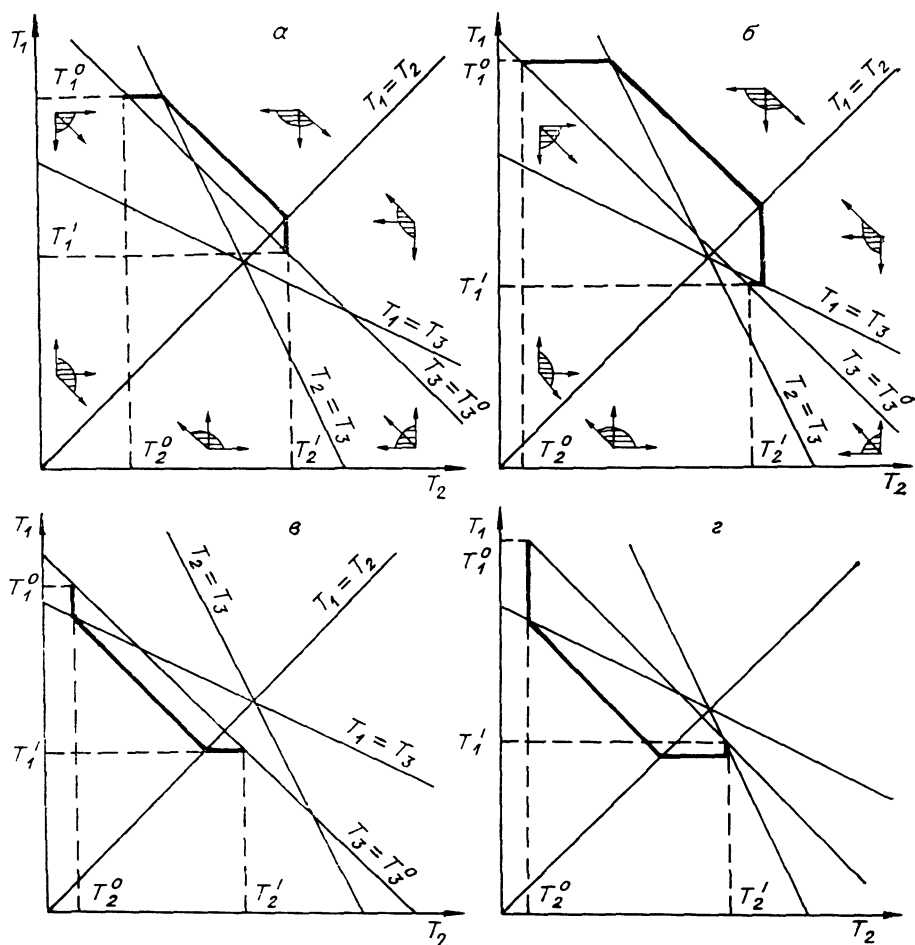


Рис. 1.4. Теплообмен двух тел с участием третьего (теплоемкости равны, $T_3^0 = T_3'$, $T_1^0 > T_2^0$), выделены пути с максимальным эффектом обхода равновесия: а — $T_3^0 \leq T^*$, $T_3^0 \leq T^* - (T_1^0 - T^*)/8$, б — $T^* - (T_1^0 - T^*)/8 \leq T_3^0 \leq T^*$, в, г — $T_3^0 \geq T^*$ (симметрично а, б).

— $T^*)/8$, $T_2' = T^* + (T^* - T_3^0) + (T_1^0 - T^*)/8$, $T_2' - T_1' = (T_1^0 - T_3^0)/2 - (T_3^0 - T_2^0)/4$.

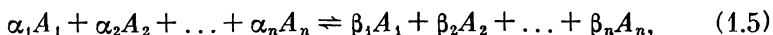
Пусть $T_3^0 > T^*$. Тогда теплообмен можно провести симметричным образом: вначале нагреть третье тело первым (до равновесия), потом уравновесить первое тело со вторым и охладить третье тело вторым, а если при этом температура T_3^0 не будет достигнута, то продолжить охлаждение первым телом (рис. 1.4, в, г).

Упражнение. Проанализировать теплообмен с участием

третьего тела, если теплоемкость третьего тела отличается от теплоемкостей первых двух: $c_1 = c_2 = c$, $c_3 \neq c$. Исследовать случай $c_3 \rightarrow \infty$.

1.2. ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС

При описании кинетики химической реакции поступают обычно так: представляют сложную реакцию как совокупность простых, а скорости простых (элементарных) реакций находят по сравнительно простому правилу. В простейшем случае скорость элементарной реакции задается законом действия масс. Такие простейшие системы называют *кинетически идеальными*. Пусть элементарная реакция задана своим стехиометрическим уравнением



здесь A_i — символы веществ, α_i , β_i — стехиометрические коэффициенты — целые числа, показывающие, сколько молекул A_i участвует в одном акте элементарной реакции в качестве исходного реагента (α_i) и в качестве продукта (β_i). В (1.5) одновременно записаны как прямая, так и обратная реакции (направление реакции указывается стрелкой). Для обратной реакции β_i — число молекул A_i , участвующих в одном акте реакции в качестве исходного реагента, α_i — число молекул A_i , получающихся в одном акте реакции в качестве продукта. По закону действия масс скорости прямой (w^+) и обратной (w^-) реакции суть

$$w^+ = k^+(T) \prod_{i=1}^n c_i^{\alpha_i}; \quad w^- = k^-(T) \prod_{i=1}^n c_i^{\beta_i}, \quad (1.6)$$

где c_i — концентрация A_i , T — температура, $k^\pm(T)$ — константы скорости. Число различных констант скорости равно $2p$, где p — количество различных элементарных стадий (взаимно обратных элементарных реакций (1.5)). Однако не всегда эти $2p$ констант можно задавать независимо. Например, если $p \geq n$ (n — количество веществ), то обязательно существуют термодинамические ограничения на возможные наборы $k^\pm$. Такие ограничения могут существовать и при $p < n$. Проще всего учесть их следующим образом. Каждому веществу A_i сопоставляется химический потенциал $\mu_i(c, T)$. Для идеальных систем

$$\mu_i = RT \ln c_i + \mu_{i0}(T), \quad (1.7)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Скорость реакции задается формулой

$$\begin{aligned} w(c, T) &= w^+(c, T) - w^-(c, T) = \\ &= \varphi(T) \left[\exp \sum_{i=1}^n \alpha_i \frac{\mu_i}{RT} - \exp \sum_{i=1}^n \beta_i \frac{\mu_i}{RT} \right]. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Возможность представления w в таком виде связана с микрообратимостью (см. гл. 2, 3). Величины $\varphi(T) \geq 0$ и $\mu_{i0}(T)$ можно задавать независимо — термодинамические ограничения выполняются автоматически. Согласно (1.8),

$$k^+(T) = \varphi(T) \exp \sum_{i=1}^n \alpha_i \frac{\mu_{i0}}{RT}, \quad k^-(T) = \varphi(T) \exp \sum_{i=1}^n \beta_i \frac{\mu_{i0}}{RT}. \quad (1.9)$$

Уравнения химической кинетики имеют вид

$$\dot{N}_i = V \sum_s (\beta_{si} - \alpha_{si}) w_s(c, T), \quad (1.10)$$

где N_i — количество A_i в системе, s — номер стадии, величины с индексом s соответствуют s -й стадии, V — объем смеси. Для реакции при постоянном объеме уравнение для концентраций c выглядит аналогично (1.10):

$$\dot{c}_i = \sum_s (\beta_{si} - \alpha_{si}) w_s(c, T). \quad (1.11)$$

Будем здесь рассматривать только идеальные системы и реакции при постоянных V и T и соответственно пользоваться (1.11), полагая $T = \text{const}$. Важную роль в исследовании свойств уравнений (1.11) играет функция

$$G(c, T) = \sum_{i=1}^n c_i (\ln c_i + \mu_{i0}/RT - 1). \quad (1.12)$$

Нетрудно убедиться, что $\partial G/\partial c_i = \mu_i/RT$. Производная G в силу (1.11) есть

$$\dot{G} = - \sum_s w_s \ln(w_s^+/w_s^-) \leq 0, \quad (1.13)$$

и равенство $\dot{G}$ нулю достигается тогда и только тогда, когда $w_s = 0$ для всех s . Ясно, что G — выпуклая функция c : $\partial^2 G/(\partial c_i \partial c_j) = \delta_{ij}/c_i$ ($\delta_{ij} = 1$, если $i = j$, $\delta_{ij} = 0$, если $i \neq j$).

Для идеальных химических систем при постоянных объеме и температуре роль второго начала термодинамики играет утверждение: функция G (1.12) в ходе химической реакции должна убывать (не возрастать). Часто удобнее другая форма записи G :

$$G = \sum_{i=1}^n c_i (\ln(c_i/c_i^*) - 1), \quad (1.14)$$

где c_i^* — равновесная концентрация A_i .

Значения G согласно (1.12) и (1.14) могут отличаться друг от друга только на постоянную при данных условиях ($T = \text{const}$) величину.

1.3. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ

Будем рассматривать закрытую химическую систему при постоянных температуре и объеме. Если реагирующая смесь состоит только из двух веществ — изомеров A_1 и A_2 , то система все время движется к равновесию, а перейти его не в состоянии: пусть равновесные количества A_1 и A_2 суть N_1^* и N_2^* , тогда $N_1(t)$ и $N_2(t)$ монотонно приближаются к N_1^* и N_2^* . При наличии большого числа веществ такого простого ограничения на динамику уже нет. Тем не менее возможный вид функции $N_i(t)$ (N_i — количество i -го вещества) не произволен и аналог монотонности существует. Это связано с существованием убывающих со временем функций состава — функций Ляпунова для уравнений кинетики. Среди них есть термодинамические потенциалы (для изотермических изохорических систем — свободная энергия), а также функции, связанные с ограничениями, накладываемыми на механизм реакции. В этом разделе будут на простом примере разобраны ограничения различных видов.

Термодинамические ограничения. Предполагается, что система состоит из n изомеров $A_1, \dots, A_n$ и идеальна. Хорошо известно, что при указанных условиях (изотермическая изохорическая закрытая система) со временем должна убывать функция G (1. 14). С точностью до постоянных множителей и слагаемых G — свободная энергия системы.

Если t_1, t_2 — моменты времени и $t_2 > t_1$, то $G(c(t_1)) > G(c(t_2))$. Здесь $c(t)$ — вектор (набор) концентраций в момент t . Но неравенство $G(c(0)) > G(c(t))$ — не единственное ограничение на возможное значение $c(t)$ при данном $t > 0$. В одномерном случае (два изомера, один закон сохранения $c_1 + c_2 = \text{const}$) точка должна лежать по ту же сторону равновесия, что и $c(0)$: если $c_1(0) > c_1^*$, $c_2(0) < c_2^*$, то и $c_1(t) > c_1^*$, $c_2(t) < c_2^*$, а если $c_1(0) < c_1^*$, $c_2(0) > c_2^*$, то $c_1(t) < c_1^*$, $c_2(t) > c_2^*$ ($t > 0$).

Чтобы получить аналог этого ограничения для числа веществ $n > 2$, обратимся к исследованию термодинамически допустимых путей реакции. В рассматриваемом случае это такие непрерывные кривые $c(t)$ ($t \geq 0$), что:

а) $c_i(t) \geq 0$ для всех $t > 0$,

б) выполняется балансное ограничение $\sum_{i=1}^n c_i(t) = \bar{c} = \text{const}$,

в) $G(c(t))$ — монотонно убывающая функция t . Переход из точки c^0 в точку c^1 называется *термодинамически разрешенным* (при данных условиях), если существует термодинамически допустимый путь реакции $c(t)$, для которого $c(0) = c^0$, $c(\tau) = c^1$ при некотором $\tau > 0$. В противном случае такой переход считается термодинамически запрещенным.

Для изучения термодинамически запрещенных переходов оказывается полезным рассмотреть поверхности уровня функции G , задаваемые уравнениями $G(c) = g = \text{const}$. При некоторых g эти поверхности уровня становятся несвязными в симплексе $c_i \geq 0$,

$c_1 + c_2 + \dots + c_n = \bar{c} = \text{const}$, а их связные компоненты разрезают симплекс, каждая — на две части. В одной из этих частей $G(c) > g$, в другой есть точки, где $G(c) < g$ (в частности, точка равновесия c^*), но в ней могут быть и такие c^0 , что $G(c^0) > g$. Траектория системы, начинающаяся в такой c^0 , не может пересечь соответствующую связную компоненту поверхности уровня — для этого на каком-то участке траектории должна была бы нарушиться монотонность изменения $G(c(t))$. Поэтому возможна следующая ситуация: $G(c^0) > G(c^1)$, но не существует такой непрерывной кривой $G(t)$, что $c(0) = c^0$, $c(\tau) = c^1$ ($\tau > 0$), $G(c(t))$ — монотонно убывающая функция. Проиллюстрируем это графически, предельно упростив систему: пусть изомеров всего три (A_1, A_2, A_3), а их равновесные концентрации равны ($c_1^* = c_2^* = c_3^*$). При фиксированном значении баланса $c_1 + c_2 + c_3 = \bar{c} = 3c^* = \text{const}$ состояние системы изображается точкой, лежащей в треугольнике $c_1 + c_2 + c_3 = \bar{c}$, $c_i \geq 0$ ($i = 1, 2, 3$). Этот треугольник представляет собой сечение положительного октанта плоскостью $c_1 + c_2 + c_3 = \bar{c}$. Его удобно изображать равносторонним треугольником на плоскости (рис. 1.5, а) с высотой $\bar{c}$ (стороной $2\sqrt{3}\bar{c}/3$). Если состояние системы изображается вершиной треугольника, это означает, что в системе присутствует только один изомер: $c_1 = \bar{c}$, либо $c_2 = \bar{c}$, либо $c_3 = \bar{c}$. На рис. 1.5 для каждой вершины указано соответствующее вещество. Концентрация A_i есть длина перпендикуляра, опущенного из точки c (изображающей состояние) на сторону, противоположную вершине A_i (той вершине, где $c_i = \bar{c}$). Рассмотрим поверхности уровня (здесь — линии) функции G (1.14). Если g близко к $G(c^*)$, то линия $G(c) = g$ связна (рис. 1.5, б). Однако если g становится больше минимума $G(c)$ на ребрах треугольника, но остается меньше максимума $G(c)$ в треугольнике, то линия $G(c) = g$ распадается на три связные части (рис. 1.5, в). Минимум $G(c)$ на ребрах треугольника достигается на их серединах, совпадает для всех ребер (так как $c_1^* = c_2^* = c_3^* = \bar{c}/3$) и равен $g_0 = \bar{c}(\ln(3/2) - 1)$. Дуги линии уровня $G(c) = g_0$, соединяющие середины ребер, образуют непроходимые границы — невозможность пересечь их «изнутри» есть аналог невозможности перехода равновесия, но уже для двумерной системы. Весь треугольник разбивается на четыре области (рис. 1.5, в): треугольники A_1xy , A_1xz , A_2yz (одна сторона каждого из них есть участок кривой $G(c) = g_0$) и область $G(c) \leq g_0$. Ни одна точка (c^0) из внутренней области какого-либо из этих криволинейных треугольников не может быть связана ни с какой внутренней точкой (c^1) другого криволинейного треугольника термодинамически допустимым путем (вдоль которого G не возрастает). Это невозможно даже в том случае, когда $G(c^0) > G(c^1)$, — все равно по дороге от c^0 к c^1 траектория должна пересечь «изнутри» (со стороны меньших значений G) одну из дуг кривой $G(c) = g_0$ (рис. 1.5, в). Допустимость перемещений внутри треугольников и в области $G(c) \leq g_0$ определяется по справедливости неравенства $G(c^0) > G(c^1)$. Пусть выполнено одно из следующих условий:

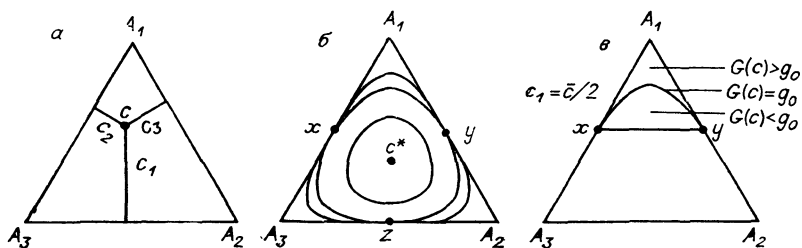


Рис. 1.5. Три изомера: а — система координат, б — линии уровня G , в — область недоступности вблизи A_1 .

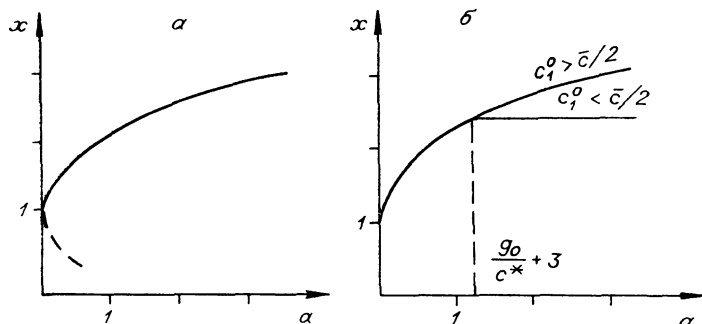


Рис. 1.6. Решения (1.15) (а) и две ветви зависимости $\max c_1^1$ от $G(c^0)$ (б).

а) c^0 и c^1 лежат обе в одном из криволинейных треугольников A_1xy , A_2yz , A_3xz ;

б) c^0 лежит в одном из криволинейных треугольников A_1xy , A_2yz , A_3xz , а c^1 — в области $G(c) \leq g_0$;

в) $G(c^0) \leq g_0$, $G(c^1) < g_0$ — тогда перемещение из c^0 в c^1 термодинамически разрешено в том и только в том случае, когда $G(c^0) > G(c^1)$. Более того, поскольку перемещение из одного криволинейного треугольника в другой запрещено, здесь перечислены все возможные случаи разрешенных перемещений в треугольнике. Вблизи каждой вершины есть область (примыкающий криволинейный треугольник), в которую невозможно попасть извне. Возникает интересный вопрос: насколько можно приблизиться к данной вершине (для определенности A_1), если начальное состояние задано. Пусть начальные концентрации суть c_1^0, c_2^0, c_3^0 , требуется найти $\sup c_1^1$, где c_1^1, c_2^1, c_3^1 — состояние, в которое можно перейти из c^0 , и верхняя грань берется по всем таким состояниям c^1 . Геометрически ясно (рис. 1.5, б), что $\sup c_1^1$ надо искать таким образом:

а) если c^0 лежит в A_1xy или в области $G(c) \leq g_0$, то $\sup c_1^1$ есть максимум c_1 на линии $G(c) = G(c^0)$;

б) если c^0 лежит в A_2yz или A_3xz , то $\sup c_1^1$ есть максимум c_1 на линии $G(c) = g_0$.

Чтобы найти $\sup c_1^1$ для данного c^0 , надо уметь находить указанные максимумы и, кроме того, иметь аналитические критерии принадлежности точки c^0 той или иной области. Эти критерии выглядят так: c^0 лежит в области $G(c) \leq g_0$ тогда и только тогда, когда $G(c^0) \leq g_0$, c^0 лежит в A_1xy тогда и только тогда, когда $c_1^0 > \bar{c}/2$, $G(c^0) > g_0$, c^0 лежит в A_2yz тогда и только тогда, когда $c_2^0 > \bar{c}/2$, $G(c^0) > g_0$, c^0 лежит в A_3xz тогда и только тогда, когда $c_3^0 > \bar{c}/2$, $G(c^0) > g_0$. Критерий принадлежности c_0 , например, A_1xy получен так (рис. 1.5, в): криволинейный треугольник A_1xy состоит из тех и только тех точек прямолинейного треугольника A_1xy , в которых $G(c) > g_0$.

Из симметрии системы ясно, что $\max c_1$ на линии уровня $G(c) = g$ достигается на прямой $c_2 = c_3 = (\bar{c} - c_1)/2$. Точки пересечения этой прямой с линией уровня $G(c) = g$ находятся из уравнения

$$c_1 \ln(c_1/c^*) + (\bar{c} - c_1) \ln((\bar{c} - c_1)/(2c^*)) - \bar{c} = g. \quad (1.15)$$

На рис. 1.6, а представлена зависимость c_1/c^* от $a = g/c^* + 3$ для решения (1.15): $x = \max_{G(c)=g} c_1/c^*$.

Используя решение (1.15), можно найти, как изменяется $x = \sup c_1^1/c^*$ в зависимости от $a = G(c^0)/c^* + 3$ (рис. 1.6, б). При $G(c^0) \leq g_0$ эта зависимость однозначна. Если $G(c^0) > g_0$, то возможны два варианта: при $c_1^0 < \bar{c}/2$ (c^0 лежит в A_2yz или A_3xz) $\sup c_1^1$ равен максимуму c_1 на линии $G(c) = g_0$ (нижняя ветвь графика на рис. 1.6, б), если же $c_1^0 > \bar{c}/2$, то зависимость $\sup c_1^1$ от $G(c^0)$ дается решением уравнения (1.15) (верхняя ветвь графика на рис. 1.6, б).

В одномерной системе (два изомера) с единичной константой равновесия ($c_1^* = c_2^*$) невозможность перехода через равновесие можно в наших обозначениях сформулировать так: если $c_1^0 \leq \bar{c}/2$, то $c_1^1 < \bar{c}/2$. В только что разобранном двумерном случае возможно аналогичное утверждение, но с другими коэффициентами: если $c_1^0 < \bar{c}/2$, то $c_1^1 \leq 0,773 \bar{c}$ ($0,773 \bar{c} \approx$ решение (1.15) при $g = g_0$).

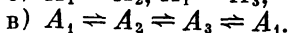
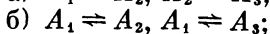
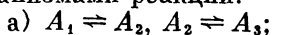
У п р а ж н е н и е. Найти коэффициенты для аналогичных неравенств в системе из 4 изомеров с единичными константами равновесия ($c_1^* = c_2^* = c_3^* = c_4^* = \bar{c}/4$).

У к а з а н и е. Поверхность уровня $G(c) = g$ будет несвязной при $g > g_0$, где g_0 — минимум G на ребрах симплекса, задаваемого неравенствами $c_1 \geq 0$, $c_2 \geq 0$, $c_3 \geq 0$, $c_4 \geq 0$ и уравнением $c_1 + c_2 + c_3 + c_4 = \bar{c}$. Аналог уравнения (1.15) есть

$$c_1 \ln(c_1/c^*) + (\bar{c} - c_1) \ln((\bar{c} - c_1)/(3c^*)) - \bar{c} = g. \quad (1.16)$$

Ограничения, связанные с механизмом реакции. Термодинамические ограничения определяются только списком реагентов, положением точки равновесия и видом химических потенциалов — для неидеальных систем, например, функция G (1.12), (1.14) будет иметь иной вид. Они будут справедливы даже в том случае, если

допускаются элементарные¹ стадии, скажем, вида $11A_1 + 12A_2 \rightleftharpoons 23A_3$. Как правило, таких элементарных реакций не бывает. Сокращая список возможных элементарных стадий до разумного, мы, естественно, сужаем множество возможных путей реакции по сравнению с термодинамически допустимыми путями. Исследуем возникающие в системе трех изомеров ограничения, связанные с тремя механизмами реакции:



Пусть, как и выше, $c_1^* = c_2^* = c_3^* = \bar{c}/3$. Для каждой стадии существует поверхность (в этом примере — линия) равновесия, на которой прямая реакция уравнивается обратной. Для стадии $A_i \rightleftharpoons A_j$ эта линия задается уравнением $\mu_i(c) = \mu_j(c)$ — в рассматриваемом примере $c_i = c_j$. Линии равновесия стадий разбивают треугольник $A_1A_2A_3$ на отсеки, в которых однозначно определено направление каждой реакции — прямое или обратное (рис. 1.7, а — в). Стадия

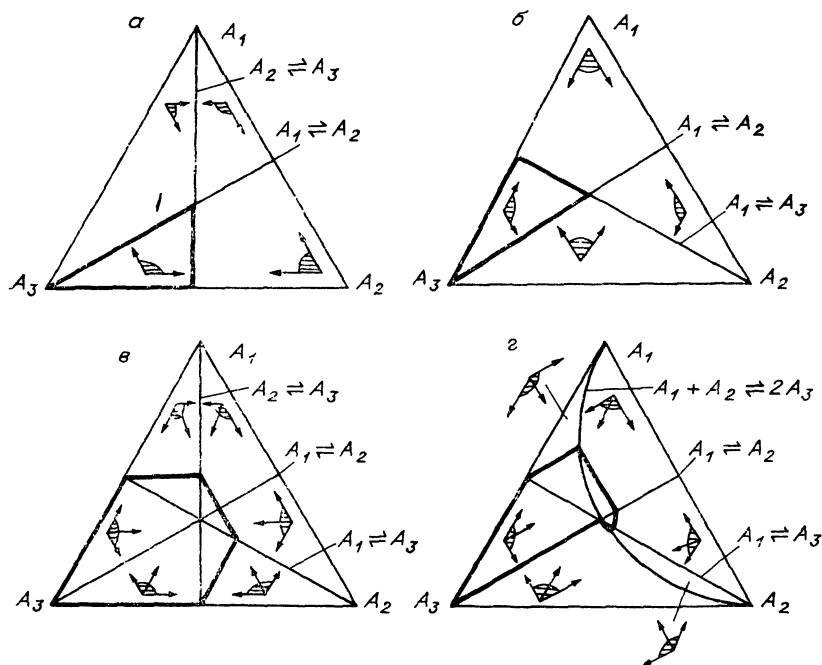


Рис. 1.7. Составы, достижимые из A_3 (области с выделенной границей), для различных механизмов реакции: а — $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3$, б — $A_2 \rightleftharpoons A_1 \rightleftharpoons A_3$, в — $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3 \rightleftharpoons A_1$, г — $A_1 \rightleftharpoons A_2, A_1 \rightleftharpoons A_3, A_1 + A_2 \rightleftharpoons 2A_3$; указаны линии равновесия стадий и углы возможных направлений (заштрихованы).

¹ Элементарными традиционно считаются реакции, проходящие в один акт взаимодействия (соударение). С другой стороны, можно определить элементарность реакции феноменологически, исходя из вида уравнений кинетики (1.10) и заданного кинетического закона — правила вычисления $w(c, T)$.

$A_1 \rightleftharpoons A_2$ сдвигает систему вдоль прямой $A_3 = \text{const}$ по направлению к линии равновесия $A_1 \rightleftharpoons A_2$. Аналогично к своим линиям равновесия сдвигают систему и другие стадии. Если механизм реакции одностадийный, то движение происходит по прямой. Внутри данного отсека каждой стадии сопоставляется вектор, направленный вдоль этой прямой к линии равновесия. Для многостадийных сложных реакций возможное направление движения есть комбинация с положительными коэффициентами направляющих векторов всех стадий. Внутри каждого отсека множество таких комбинаций образует угол — угол возможных направлений движения (см. рис. 1.7, $a - e$). Если же точка лежит на линии равновесия какой-нибудь стадии, то ей сопоставляется угол, совпадающий с пересечением углов прилегающих отсеков. Гладкая кривая $c(t)$ ($t \geq 0$) есть допустимый путь реакции, если

а) $c_i(t) \geq 0$ для любых $t \geq 0$, $i = 1, 2, 3$;

б) $c_1(t) + c_2(t) + c_3(t) = \bar{c} = \text{const}$;

в) касательный вектор $(dc_1/dt, dc_2/dt, dc_3/dt)$ принадлежит углу возможных направлений, соответствующему точке (c_1, c_2, c_3) (см. рис. 1.7).

Описанные допустимые пути п термодинамически допустимы — вдоль них монотонно убывает функция $G(c(t))$. Переход в ходе реакции от состава c^0 к составу c^1 допустим тогда и только тогда, когда существует такой допустимый путь $c(t)$, что $c(0) = c^0$, $c(\tau) = c^1$ для некоторого $\tau > 0$. Пусть задано c^0 . Построим множество c^1 , для которых допустим переход от c^0 к c^1 . Пусть c^0 лежит в отсеке V_0 , Q — соответствующий угол возможных направлений. Перенесем вершину этого угла в точку c^0 и рассмотрим его пересечение с $V_0 - M_0 = V_0 \cap (c^0 + Q_0)$. Элементы M_0 — те точки, которые могут быть достигнуты в ходе реакции без выхода траектории из отсека V_0 . Пусть ∂V_0 — граница V_0 , $M_0 \cap \partial V_0$ — точки M_0 , лежащие на границе V_0 , V_1, V_2 — отсеки, прилегающие к V_0 по границе. Следующий шаг — построение множеств M_1 и M_2 : M_1 состоит из тех точек V_1 , которые могут быть достигнуты в ходе реакции из точек $M_0 \cap \partial V_0 \cap V_1$ без выхода траектории из отсека V_1 ; M_2 состоит из тех точек V_2 , которые могут быть достигнуты в ходе реакции из точек $M_0 \cap \partial V_0 \cap V_2$ без выхода траектории из отсека V_2 . В рассматриваемом случае (двумерная система, линии равновесия — прямые) M_1 строится так. Пусть c^1 — наиболее удаленная от равновесия точка $M_0 \cap \partial V_0 \cap V_1$, Q_1 — угол возможных направлений для V_1 . Перенесем вершину угла Q_1 в точку c_1 и рассмотрим его пересечение с $V_1 - M_1 = V_1 \cap (c^1 + Q_1)$. Аналогично строится и M_2 . Если в M_1, M_2 есть точки, лежащие на прямых, ограничивающих V_1, V_2 и не примыкающих к V_0 , то выберем из них самые далекие и повторим построение. Описанное построение будем повторять до тех пор, пока после очередного шага не перестанут появляться новые точки — вновь построенные M_i окажутся лежащими в объединении предыдущих M_i (либо пустыми). Искомое множество M есть объединение всех построенных M_i .

На рис. 1.7, $a - e$ изображены множества достижимых состояний M для различных механизмов реакции и начального состояния

$c_1^0 = c_2^0 = 0$, $c_3^0 = \bar{c}$. Для механизмов $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3$ и $A_3 \rightleftharpoons A_1 \rightleftharpoons A_2$ множество M при таком начальном состоянии совпадает с M_0 (рис. 1.7, а, б). Для большего механизма $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3 \rightleftharpoons A_1$ множество M существенно шире (рис. 1.7, в). Для механизма $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3$ и данного начального состояния значение c_1^1 не превосходит $c^* = \bar{c}/3$. Для двух других рассматриваемых механизмов реакции c_1^1 не превосходит $\bar{c}/2$ (как и в одномерном случае). Здесь мы имеем дело с общим свойством мономолекулярных реакций в идеальных системах. Именно: пусть система состоит из n веществ $A_1, \dots, A_n$, и в ней идет ряд реакций вида $A_i \rightleftharpoons A_j$. Рассматривается балансный симплекс $\sum_{i=1}^n c_i = \bar{c}$, $c_i \geq 0$ (c_i — концентрация A_i).

Пусть система идеальна. В данном случае отсюда вытекает, что поверхности равновесия стадий плоские: равновесие $A_i \rightleftharpoons A_j$ задается уравнением $K_{ij}c_i = c_j$, K_{ij} — константа равновесия. Чтобы исследовать пределы изменения c_1 , рассмотрим все реакции вида $A_1 \rightleftharpoons A_i$. Для каждой такой отдельно взятой реакции (в одномерном случае) с учетом баланса $c_1 + c_i = \bar{c}$ имеем: если $c_1 > \bar{c}/(1 + K_{1i})$, то c_1 в ходе реакции уменьшается. В многомерном случае справедливо аналогичное утверждение: если начальное значение $c_1^0 \geq \max_i [\bar{c}/(1 + K_{1i})]$, то для любого достижимого из c^0 в ходе реакции состояния c^1 справедливо неравенство $c_1^0 > c_1^1$. Максимум здесь берется по всем реакциям вида $A_1 \rightleftharpoons A_i$.

У п р а ж н е н и е. Докажите сформулированное утверждение.

У к а з а н и е. Покажите, что на всей поверхности равновесия $A_1 \rightleftharpoons A_i$ выполнено неравенство $c_1 \leq \bar{c}/(1 + K_{1i})$. Отсюда следует, что при $c_1 > \bar{c}/(1 + K_{1i})$ реакция $A_1 \rightleftharpoons A_i$ приводит к уменьшению c_1 .

Покажем все на том же примере (три изомера, $c_1^* = c_2^* = c_3^* = \bar{c}/3$), каким образом наличие стадии с взаимодействием различных веществ позволяет обойти равновесие (точнее, снимает запрет). Дополним механизм реакции $A_2 \rightleftharpoons A_1 \rightleftharpoons A_3$ стадией $A_1 + A_2 \rightleftharpoons 2A_3$. Ее линия равновесия задается уравнением $c_1c_2 = c_3^2$ (при условии $c_1 + c_2 + c_3 = \bar{c}$). В силу реакции $A_1 + A_2 \rightleftharpoons 2A_3$ система движется вдоль прямой, параллельной биссектрисе угла A_3 (рис. 1.7, г). Направляющий вектор имеет компоненты $(1, 1, -2)$. Максимальное значение c_1^1 для $c_1^0 = c_2^0 = 0$, $c_3^0 = \bar{c}$ дает допустимый путь, состоящий из двух прямолинейных отрезков — движения от c^0 к точке $c_1 = c_3 = \bar{c}/2$, $c_2 = 0$ вдоль линии $c_2 = \text{const}$ и движения от этой точки вдоль прямой, параллельной биссектрисе угла A_3 , к линии равновесия стадии $A_1 + A_2 \rightleftharpoons 2A_3$. Этот путь можно интерпретировать следующим образом: вначале приходит в равновесие стадия $A_1 \rightleftharpoons A_3$, потом $A_1 + A_2 \rightleftharpoons 2A_3$. Значение c_1 в конце пути есть $\bar{c}(11 - \sqrt{13})/12 \approx 0,6261\bar{c}$. Ищется оно так. В конце первого отрезка $c_1 = c_3 = \bar{c}/2$, $c_2 = 0$. В конце второго отрезка $c^1 = (\bar{c}/2, 0, \bar{c}/2) + x(1, 1, -2)$. Число x находится из условия $c_1c_2 = c_3^2$: $(\bar{c}/2 + x)x = (\bar{c}/2 - 2x)^2$, $x =$

$= \bar{c}(5 \pm \sqrt{13})/12$. Корень $\bar{c}(5 + \sqrt{13})/12$ не подходит — для него $c_3 = \bar{c}/2 - 2x = \bar{c}(1 - \sqrt{13})/12 < 0$. Поэтому $x = \bar{c}(5 - \sqrt{13})/12$, $c_1^1 = \bar{c}/2 + x = \bar{c}(11 - \sqrt{13})/12$. Таким образом, при наличии в механизме реакции стадии с взаимодействием различных веществ обход равновесия возможен (не запрещен). Естественно, что для каждого конкретного механизма реакции множество допустимых путей (и достижимых состояний) уже, чем множество термодинамически допустимых путей.



ГЛАВА 2

УРАВНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

2.1. СХЕМА КВАЗИРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

В этом разделе рассматриваются только изолированные системы. Исследование неизолированной системы с равновесным окружением сводится к изучению минимальной изолированной системы, включающей данную. Это продемонстрировано на примерах в разд. 2.4.

Будем говорить, что задано термодинамическое описание системы, если указаны: список макроскопических переменных, система балансных уравнений, система балансных неравенств, энтропия как функция макроскопических переменных.

Макроскопические переменные обозначим M_i ($i = 1, \dots, n$), вектор с компонентами M_i — символом M . Считается, что значения переменных M_i полностью определяют состояние системы. Выбор основных макроскопических переменных для конкретной системы — задача далеко не тривиальная, но если он сделан правильно, то можно считать любую макроскопическую величину функцией от M . Будем отождествлять вектор M и состояние системы.

Существуют два типа балансных уравнений:

$$\sum_i a_j^{0i} M_i = 0, \quad a^0 M = 0; \quad (2.1)$$

$$\sum_i a_j^i M_i = b_j = \text{const}, \quad aM = b = \text{const}. \quad (2.2)$$

Первая группа балансных уравнений (2.1) выражает жесткую связь между переменными M_i . Все уравнения (2.1) однородны. Наличие таких соотношений означает, что переменные M_i не являются независимыми. Можно было бы исключить зависимые переменные, но иногда удобнее использовать избыточный набор. Вторая группа уравнений (2.2) выражает постоянство некоторых линейных комбинаций

падий M_i . Значения правых частей жестко не фиксированы, но в изолированной системе со временем не меняются. Если возможен переход от M^1 к M^2 , то $aM^1 = b = aM^2$.

Для каждого значения вектора b , имеющего своими компонентами b_j , уравнения (2.1), (2.2) задают линейное многообразие в R^n . Оно называется *балансным многообразием*, или *балансной плоскостью*.

Как правило, кроме балансных уравнений существуют еще балансные неравенства, например условия неотрицательности коэфициентов:

$$\sum_i l_j^i M_i \geq 0, \quad lM \geq 0. \quad (2.3)$$

Напомним, что неравенство $x \geq 0$ для вектора x означает: $x_i \geq 0$ для всех координат x .

Для каждого значения b система балансных уравнений (2.1), (2.2) и балансных неравенств (2.3) задает выпуклое множество в R^n . Это множество есть пересечение балансного многообразия с конусом, описываемым неравенствами (2.3). Оно называется *балансным многогранником* и чаще всего действительно является многогранником — выпуклой оболочкой конечного множества.

Говорят, что система балансных уравнений и неравенства *задана в каноническом виде*, если неравенства (2.3) суть $M_i \geq 0$ для некоторых i (не обязательно всех). Если исходный вид системы (2.1) — (2.3) не является каноническим, то его легко сделать таковым. Для этого вводятся новые переменные

$$M_{n+j} = \sum_i l_j^i M_i, \quad (2.4)$$

а уравнения (2.1) дополняются всеми соотношениями (2.4). После такого расширения списка переменных и системы однородных балансных уравнений (2.1) система (2.1) — (2.3) приобретает канонический вид — все неравенства записаны как $M_i \geq 0$ для некоторых i ($i = n + j$).

Энтропия S — функция макроскопических переменных M_i : $S(M)$. Предполагается, что она определена в конусе, задаваемом неравенствами (2.3). Физический смысл имеют, конечно, только значения энтропии в пересечении этого конуса с подпространством, определяемым балансными уравнениями (2.1). Если возникает необходимость продолжить энтропию за пределы этого подпространства, то можно, например, исключить с помощью (2.1) максимально возможное количество переменных и предположить, что энтропия от них не зависит вовсе.

Значение энтропии $S(M)$ может быть конечным или равным $-\infty$, и она полунепрерывна сверху: если $S(M) < s_0$, то для любого M' из некоторой окрестности M в области определения также $S(M') < s_0$. Полунепрерывная сверху функция достигает своего максимального значения на каждом компактном подмножестве области определения.

Энтропия $S(M)$ — однородная функция первого порядка: $S(\lambda M) = \lambda S(M)$ для любого $\lambda > 0$. Функция S дважды непрерывно дифференцируема во внутренности множества $\text{dom } S = \{M \mid S(M) > -\infty\}$.

Равновесием называется точка глобального максимума S в балансном многограннике. Предполагается, что таковая существует и лежит во внутренности $\text{dom } S$. Для ограниченных балансных многогранников существование равновесия следует из полунепрерывности S сверху.

Метабильным состоянием называется точка конечного локального максимума S в балансном многограннике, не являющаяся равновесием.

Часто, но не всегда выполнено следующее условие вогнутости: если M принадлежит внутренности области определения, $x \in R^n$, $a^0 x = ax = 0$, $S(M) > -\infty$, $x \neq 0$, то

$$\sum_{i,j} x_i (\partial^2 S(M) / \partial M_i \partial M_j) x_j < 0. \quad (2.5)$$

Условие $a^0 x = ax = 0$ означает, что x принадлежит балансной плоскости, проходящей через 0, — балансному подпространству.

Во внутренности $\text{dom } S$ определены сопряженные переменные $\mu_i(M) = -\partial S(M) / \partial M_i$. Если точка равновесия M^* принадлежит внутренности $\text{dom } S$, то с помощью метода неопределенных множителей убеждаемся, что

$$\mu_i(M^*) = \sum_j \lambda_{0j} a_j^{0i} + \sum_k \lambda_k a_k^i, \quad (2.6)$$

где λ_{0j} , λ_k — некоторые числа. Другая форма выражения (2.6) состоит в том, что на любом балансном многообразии скалярное произведение $(M, \mu(M^*)) = \sum_i M_i \mu_i(M^*)$ постоянно, $\mu(M^*)$ — балансный вектор.

Возможны различные варианты постулируемых свойств энтропии, как более сильные, так и более слабые, чем приведенные, но во всех версиях квазиравновесной термодинамики принимается следующий основной закон: при самопроизвольных изменениях в изолированной системе энтропия не убывает. Формализации этого закона служит понятие термодинамически допустимого пути.

Непрерывное отображение $\varphi: [0, 1] \rightarrow R^n$ ($M = \varphi(\tau)$, $\tau \in [0, 1]$) называется *термодинамически допустимым путем*, если выполнены следующие четыре условия:

- А. $\sum_i a_j^{0i} \varphi_i(\tau) = 0$ (т. е. $a^0 \varphi(\tau) = 0$) для всех $\tau \in [0, 1]$;
- Б. $\sum_i a_j^i \varphi_i(\tau) = \text{const}$ (т. е. $a \varphi(\tau_1) = a \varphi(\tau_2)$) для всех $\tau_1, \tau_2 \in [0, 1]$;
- В. $\sum_i l_j^i \varphi_i(\tau) \geq 0$ (т. е. $l \varphi(\tau) \geq 0$) для всех $\tau \in [0, 1]$;
- Г. функция $S(\varphi(\tau))$ на отрезке $\tau \in [0, 1]$ — невозрастающая.

З а м е ч а н и е. В гл. 1 непрерывный путь был назван термодинамически допустимым, если вдоль него G монотонно убывает. Здесь мы заменили строгую монотонность на нестрогую, потребовав, вместо монотонного возрастания энтропии, ее неубывания. С физической точки зрения различия между строгим и нестрогим неравенствами невелики, а с формальной удобнее нестрогое. Впрочем, при необходимости возврат к строгим неравенствам не составит труда.

Определим термодинамический предпорядок и термодинамическую эквивалентность: $M^1 \geq M^2$, если существует такой термодинамически допустимый путь $\varphi(\tau) : [0, 1] \rightarrow R^n$, что $\varphi(0) = M^1$, $\varphi(1) = M^2$; $M^1 \sim M^2$, если $M^1 \geq M^2$ и $M^2 \geq M^1$. Будем говорить, что M^1 и M^2 *сравнимы*, если $M^1 \geq M^2$ или $M^2 \geq M^1$. Сравнимые состояния M^1, M^2 всегда принадлежат одному балансному многограннику.

Пусть D — некоторый балансный многогранник. отождествим лежащие в нем термодинамически эквивалентные состояния. Полученное фактор-пространство называется *термодинамическим деревом*, или *деревом энтропии*.

Далее будут встречаться различные функции состояния $f(M)$. Особую роль среди них играют однородные первой и нулевой степени. Величина $f(M)$ называется *экстенсивной*, если $f(\lambda M) = \lambda f(M)$ для любого $\lambda > 0$. Величина $f(M)$ называется *интенсивной*, если $f(\lambda M) = f(M)$ для любого $\lambda > 0$. Среди введенных ранее величин интенсивными являются $\mu_i = -\partial S(M)/\partial M_i$, а экстенсивными — M_i, b_j, S .

В термодинамике часто используется следующее свойство однородных функций. Пусть $f(M)$ — однородная функция степени k : $f(\lambda M) = \lambda^k f(M)$ ($\lambda > 0$). Вычислим двумя способами производную по λ функции $f(\lambda M)$ в точке $\lambda = 1$:

$$(df(\lambda M)/d\lambda)_{\lambda=1} = \sum_i M_i \partial f(M)/\partial M_i,$$

с другой стороны, используя однородность, получаем

$$(df(\lambda M)/d\lambda)_{\lambda=1} = (d\lambda^k/d\lambda)_{\lambda=1} f(M) = k f(M).$$

Окончательно для однородных функций степени k

$$\sum_i M_i \partial f(M)/\partial M_i = k f(M). \quad (2.7)$$

В частности, для экстенсивных f

$$\sum_i M_i \partial f/\partial M_i = f(M), \quad (2.8)$$

а для интенсивных

$$\sum_i M_i \partial f/\partial M_i = 0. \quad (2.9)$$

Говорят, что *система состоит из частей*, если существует такое разложение R^n в прямую сумму подпространств $R^n = E_1 \oplus E_2$, что для любого M из области определения энтропии

$$S(M) = S_1(M^1) + S_2(M^2) \quad (M^{1,2} \in E_{1,2}, M = M^1 \oplus M^2), \quad (2.10)$$

где $S_1(M^1)$, $S_2(M^2)$ — энтропии частей — некоторые функции, заданные в проекциях области определения S на E_1 и E_2 соответственно.

Предполагается, что S_1 , S_2 удовлетворяют тем же условиям, что и S : полунепрерывны сверху, дифференцируемы во внутренности $\text{dom } S_{1,2}$ и т. п. Для каждого фиксированного состояния одной части балансные уравнения и неравенства системы (2.1)—(2.3) превращаются в балансные уравнения и неравенства другой части. Предполагая состояние одной части заданным, можно определить балансные многогранники и равновесия другой.

Части, для которых справедливо (2.10), можно назвать невзаимодействующими, хотя это и не совсем точно. Энергия и энтропия, связанные с взаимодействием, считаются пренебрежимо малыми по сравнению с энергией и энтропией частей, но предполагаются возможными потоки вещества, энергии и других экстенсивных переменных из одной части в другую, если это не запрещено балансными соотношениями. Из-за потоков не всегда точка $M^{1*} \oplus M^{2*}$ является равновесием системы. Здесь $M^{1,2*}$ — равновесия частей, найденные при фиксированном состоянии другой части. Можно использовать такое название: «части, взаимодействующие посредством потоков».

В заключение раздела заметим, что в изолированных системах возможны изменения состояния, проходящие не по термодинамически допустимому пути. Пример тому — связанный с флуктуациями переход из метастабильного состояния в равновесие. Нас, однако, интересует динамика процессов, проходящих по непрерывным путям. Вдали от фазовых переходов такое ограничение вполне оправдано.

2.2. СХЕМА ФОРМАЛЬНОЙ КИНЕТИКИ

Формально-кинетическое описание системы задано, если указаны: список макроскопических переменных, система балансных уравнений и неравенств, механизм превращений — список элементарных процессов, функции скорости элементарных процессов.

Так же, как и в термодинамическом описании, предполагается, что значения макроскопических переменных M_i полностью определяют состояние системы.

В балансных уравнениях и неравенствах тоже нет никакого отличия от (2.1)—(2.3), поэтому предполагаем, что система (2.1)—(2.3) относится и к кинетическому описанию. Сохраним термины «балансное многообразие» и «балансный многогранник», введенные в предыдущем разделе.

Далее начинаются отличия. Предполагается, что в пространстве векторов M выбран фиксированный базис. Каждому вектору базиса e_i сопоставлен символ A_i . Всюду будем полагать, что M_i — i -я координата M в этом базисе. Подчеркнем, что для выбора такого базиса может оказаться необходимым увеличить исходный спи-

сок макроскопических переменных, дополняя его линейными комбинациями M_i и соответственно расширяя систему (2.1), либо, наоборот, использовать часть уравнений (2.1) для сокращения числа переменных.

Механизмом называется список элементарных процессов, каждый из которых задается своим стехиометрическим уравнением

$$\alpha_{r1}A_1 + \dots + \alpha_{rn}A_n \rightarrow \beta_{r1}A_1 + \dots + \beta_{rn}A_n, \quad (2.11)$$

где r — номер элементарного процесса, α_{ri} , β_{ri} — числа размерности $[M_i]$ или (чаще) $[M_i]/\text{моль}$ (элементарных актов).

Каждому элементарному процессу сопоставляется его стехиометрический вектор γ_r с компонентами $\gamma_{ri} = \beta_{ri} - \alpha_{ri}$. Кроме того, элементарному процессу соответствует экстенсивная величина $V_r \geq 0$ — объем процесса и интенсивная величина $w_r \geq 0$ — скорость процесса.

Уравнения кинетики имеют вид

$$\dot{M} = \sum_r \gamma_r V_r w_r. \quad (2.12)$$

Предполагается, что выполнены следующие условия сохранения балансов:

$$\sum_i a_j^{0i} \gamma_{ri} = 0, \quad a^0 \gamma_r = 0 \text{ для любого } r; \quad (2.13)$$

$$\sum_i a_j^i \gamma_{ri} = 0, \quad a \gamma_r = 0 \text{ для любого } r, \quad (2.14)$$

$$\text{если } \sum_i l_j^i M_i = 0, \text{ то для любого } r V_r w_r \sum_i l_j^i \gamma_{ri} \geq 0. \quad (2.15)$$

Равенства (2.13), (2.14) и неравенства (2.15) означают, что каждый элементарный процесс сохраняет балансные уравнения и неравенства. Согласно (2.13), (2.14) все векторы γ_r лежат в балансном подпространстве — проходящем через 0 балансном многообразии. Предполагается также, что семейство векторов $\{\gamma_r\}$ порождает это подпространство.

Дополнительная сложность состоит в том, что функции w_r иногда определены не при всех M . Будем обозначать множество, где заданы все w_r , через $\text{dom } w$. Предполагается, что все функции $w_r(M)$ непрерывно дифференцируемы во внутренности множества $\text{dom } w$, обозначаемой далее $\text{int dom } w$, которая является непустой положительно инвариантной областью для системы (2.12): если начальные условия $M(0)$ лежат в $\text{int dom } w$, то $M(t) \in \text{int dom } w$ и при всех $t > 0$. Объемы V_r определены всюду. Заметим, что экстенсивная величина V_r , характеризующая величину области, в которой протекает процесс, называется объемом условно. В конкретных случаях V_r может быть и объемом, и площадью поверхности, и числом активных центров катализатора, и др.

Для исследования свойств уравнений (2.12) полезным оказывается описание функций $w_r(M)$ с помощью псевдопотенциалов. На первый взгляд этот прием выглядит просто как увеличение

списка интенсивных переменных, однако его использование часто позволяет прояснить ситуацию. Пусть в $\text{int dom } w$ задано n непрерывно дифференцируемых функций $\mu_i(M)$, $\mu_i(\lambda M) = \mu_i(M)$ ($\lambda > 0$). Положим

$$w_r(M) = \varphi_r \exp \sum_i \alpha_{ri} \mu_i. \quad (2.16)$$

Псевдопотенциалы μ_i и множители φ_r — интенсивные величины. В качестве псевдопотенциалов может быть задан любой набор непрерывно дифференцируемых в $\text{int dom } w$ функций, если они однородные нулевой степени.

Пусть $G(M)$ — экстенсивная величина, функция G дважды непрерывно дифференцируема в $\text{int dom } w$. Выберем в качестве псевдопотенциалов $\mu_i = \partial G / \partial M_i$ и с помощью представления (2.16) проверим, будет ли G функцией Ляпунова системы (2.12). Для определенности будем записывать условия убывания G вдоль решений.

Производная G в силу системы¹ (2.12) есть

$$\dot{G} = \sum_r V_r \varphi_r \sum_i \mu_i \gamma_{ri} \exp \sum_j \alpha_{rj} \mu_j. \quad (2.17)$$

Представим G как производную вспомогательной функции одной переменной λ . Для фиксированного состояния положим

$$\theta(\lambda) = \sum_r V_r \varphi_r \exp \sum_i (\lambda \alpha_{ri} + (1 - \lambda) \beta_{ri}) \mu_i. \quad (2.18)$$

Тогда $\dot{G} = -\theta'(1)$. Можно попытаться осмыслить $\theta(\lambda)$ таким образом. Для каждого $\lambda \in [0, 1]$ рассмотрим систему стехиометрических уравнений, получаемых «смешиванием» прямого и обратного процессов:

$$\alpha_{ri}(\lambda) = \lambda \alpha_{ri} + (1 - \lambda) \beta_{ri}, \quad \beta_{ri}(\lambda) = \lambda \beta_{ri} + (1 - \lambda) \alpha_{ri}. \quad (2.19)$$

Сохраняя значения V_r и φ_r , вычислим скорость $w_r(\lambda)$ по формуле (2.16), подставив в нее вместо α_{ri} значения $\alpha_{ri}(\lambda)$ (2.19):

$$\theta(\lambda) = \sum_r V_r w_r(\lambda). \quad (2.20)$$

В частности, $\theta(1) = \sum_r V_r w_r$.

Если для любого состояния из $\text{int dom } w$ справедливо неравенство $\theta'(1) \geq 0$, то функция $G(M(t))$ на решениях уравнений кинетики (2.12) — невозрастающая. Верно и обратное, поскольку $\dot{G} = -\theta'(1)$.

Заметим теперь, что всюду $\theta''(1) > 0$, поэтому для неравенства $\theta'(1) \geq 0$ достаточно существования такого $\lambda < 1$, что $\theta(\lambda) \leq \theta(1)$.

¹ Производная гладкой функции $f(x)$ в силу системы дифференциальных уравнений $\dot{x}_i = g_i(x)$ ($i = 1, \dots, n$) определяется как $\dot{f}(x) = \sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} g_i(x)$.

2.3. СОГЛАСОВАНИЕ СХЕМ

Пусть заданы макроскопические переменные, балансные уравнения и неравенства, определена энтропия $S(M)$ и построены уравнения кинетики (2.12). Будем говорить, что *кинетическое описание согласовано с термодинамикой*, если $\text{int dom } S = \text{int dom } w$ и энтропия $S(M(t))$ не убывает на решениях уравнений кинетики $M(t)$.

Пусть здесь и всюду далее $\text{int dom } w = \text{int dom } S$. Выберем в качестве псевдопотенциалов

$$m_i = -R^{-1} \partial S / \partial M_i = \mu_i / R, \quad (2.21)$$

где R — универсальная газовая постоянная, m_i имеет размерность $[M_i]/\text{моль}$. Имея в виду дальнейшие приложения к химической кинетике, будем называть m_i *безразмерным псевдопотенциалом*.

Запишем скорость элементарного процесса (2.11) с помощью безразмерных псевдопотенциалов:

$$w_r = \varphi_r \exp \sum_i \alpha_{ri} m_i. \quad (2.22)$$

Тогда

$$\theta(\lambda) = \sum_r V_r \varphi_r \exp \sum_i (\lambda \alpha_{ri} + (1 - \lambda) \beta_{ri}) m_i.$$

Производство энтропии — производная S в силу системы (2.12) — есть $S = R\theta'(1)$, а условие согласованности можно записать так: $\theta'(1) \geq 0$ для любого состояния из $\text{int dom } S$.

Сформулируем несколько достаточных условий согласованности кинетики с термодинамикой. Если для любого состояния из $\text{int dom } S$ выполнено неравенство $\theta(1) \geq \theta(0)$, т. е.

$$\sum_r V_r \varphi_r \exp \sum_i \alpha_{ri} m_i \geq \sum_r V_r \varphi_r \exp \sum_i \beta_{ri} m_i, \quad (2.23)$$

то $\theta'(1) \geq 0$. В частности, если $\theta(1) = \theta(0)$ для любого состояния из $\text{int dom } S$, т. е.

$$\sum_r V_r \varphi_r \exp \sum_i \alpha_{ri} m_i = \sum_r V_r \varphi_r \exp \sum_i \beta_{ri} m_i, \quad (2.24)$$

то $\theta'(1) \geq 0$. Будем называть (2.23) *неравенством согласования*, а (2.24) — *условием сбалансированности*.

Условие сбалансированности может рассматриваться как следствие применимости марковского описания микрокинетики. Оно является фундаментальным свойством уравнений макрокинетики. Детали см. в следующей главе.

Проинтерпретируем условия (2.23) и (2.24) так. Сопоставим каждой системе элементарных процессов обратную: $\alpha'_{ri} = \beta_{ri}$, $\beta'_{ri} = \alpha_{ri}$, $V'_r = V_r$, $\varphi'_r = \varphi_r$, скорость w'_r вычисляется по формуле (2.22), величины, помеченные штрихом, относятся к обратной системе. Неравенство согласования означает, что сумма потоков для обратной

системы не превосходит в каждом состоянии сумму потоков для исходной системы:

$$\sum_r V_r w_r \geq \sum_r V'_r w'_r. \quad (2.23')$$

Условие сбалансированности состоит в том, что эти суммы потоков равны между собой.

Подчеркнем, что ни неравенство согласования, ни условие сбалансированности не являются необходимыми для монотонности изменения энтропии со временем. Они только достаточны. Необходимым и достаточным является неравенство $\theta'(1) \geq 0$.

Пусть задано разбиение множества элементарных процессов на подмножества $K_1, K_2, \dots$. Будем полагать, что каждое K_i представлено как совокупность номеров r входящих в него процессов. Определим функции

$$\theta_i(\lambda) = \sum_{r \in K_i} V_r \varphi_r \exp \sum_i (\lambda \alpha_{ri} m_i + (1 - \lambda) \beta_{ri} m_i).$$

Заметим, что $\theta(\lambda)$ (2.20) есть сумма $\theta_i(\lambda)$ при всех i . Если $\theta'_i(1) \geq 0$ для каждого i , то, очевидно, $\theta'(1) \geq 0$ и производство энтропии неотрицательно. Часто удается таким способом проверять согласованность термодинамики и кинетики «по частям», разбивая совокупность элементарных процессов на подмножества. Наиболее важен тот случай, когда каждое K_i состоит всего из двух процессов — прямого и обратного. Он заслуживает отдельного изучения.

Механизм превращений называется *обратимым*, если в нем наряду с каждым элементарным процессом содержится ему обратный: для любого r существует такое p , что $\alpha_{ri} = \beta_{pi}$, $\beta_{ri} = \alpha_{pi}$. В обратимых механизмах взаимно обратные процессы объединяют, записывая

$$\alpha_{s1} A_1 + \dots + \alpha_{sn} A_n \rightleftharpoons \beta_{s1} A_1 + \dots + \beta_{sn} A_n. \quad (2.25)$$

Пара процессов (2.25) называется *стадией*. Обозначим V_s^+, w_s^+ объем и скорость прямого процесса, V_s^-, w_s^- — обратного. Уравнения кинетики для обратимого механизма можно переписать в виде

$$\dot{M} = \sum_s \gamma_s (V_s^+ w_s^+ - V_s^- w_s^-), \quad (2.26)$$

где s — номер стадии, γ_s — стехиометрический вектор стадии, совпадающий со стехиометрическим вектором прямого процесса: $\gamma_{si} = \beta_{si} - \alpha_{si}$.

Далее в этом разделе рассматриваем только обратимые механизмы. Заметим, что любой механизм может быть записан как обратимый, если добавить к нему несколько элементарных процессов с нулевой скоростью.

Вклад s -й стадии в производство энтропии есть

$$-(\mu, \gamma_s) (V_s^+ w_s^+ - V_s^- w_s^-) = - \sum_i \gamma_{si} \mu_i (V_s^+ w_s^+ - V_s^- w_s^-). \quad (2.27)$$

Следующее утверждение может рассматриваться как следствие микрообратимости: вклад каждой стадии в производство энтропии неотрицателен. Это означает, что кинетика согласуется с термодинамикой «постадийно». Заметим, что присутствие магнитных полей парует микрообратимость и постадийное согласование. В этом случае приходится возвращаться к условию сбалансированности (2.24) или неравенству согласования (2.23), в которых одновременно участвуют все элементарные процессы.

Без всякого ущерба общности можно полагать, что $V_s^+ = V_s^-$ для любого s . Часто это отвечает и физической сущности, но можно приписать такое предположение чисто формально, используя то, что во все выражения величины $V_s^\pm$ входят только в составе произведений $V_s^\pm w_s^\pm$.

Итак, пусть $V_s^+ = V_s^-$. Положим $w_s = w_s^+ - w_s^-$ и запишем $\dot{M} = \sum_s V_s \gamma_s w_s$ ($V_s = V_s^+ = V_s^-$).

Условие постадийного согласования состоит в том, что

$$(\gamma_s, \mu) w_s \leq 0 \quad (2.28)$$

для всех s . Достаточным условием для (2.28) является возможность представить w_s в виде

$$w_s = \varphi_s \left(\exp \sum_i \alpha_{si} m_i - \exp \sum_i \beta_{si} m_i \right), \quad (2.29)$$

где $\varphi_s \geq 0$. При некоторых условиях невырожденности представимость w_s в форме (2.29) с $\varphi_s > 0$ необходима для выполнения всюду неравенства (2.28). Не будем здесь выяснять эти условия.

Величина φ_s называется *кинетическим множителем стадии*, а разность экспонент в скобках (2.29) — *термодинамической функцией скорости*, или *функцией Марселена — де Донде*.

Кинетический закон (2.29) позволяет дать новое определение w_s^+ и w_s^- :

$$w_s^+ = \varphi_s \exp \sum_i \alpha_{si} m_i, \quad w_s^- = \varphi_s \exp \sum_i \beta_{si} m_i. \quad (2.30)$$

Подчеркнем, что ни неравенство согласования (2.23), ни условия сбалансированности (2.24), ни выделение из w_s термодинамической функции скорости (2.29), ни, наконец, разделение w_s на w_s^+ и w_s^- (2.30) не инвариантны даже относительно простого преобразования, сохраняющего множество термодинамически допустимых путей: $S' = \lambda S$ ($\lambda > 0$). При таком преобразовании $m'_i = \lambda m_i$. Инварианты относительно него условие согласования $\theta'(1) \geq 0$ и условие постадийного согласования (2.28).

Назовем вектор псевдопотенциалов μ^p *термодинамически допустимым*, если для любого стехиометрического вектора γ_s

$$\text{sign}(\mu^p, \gamma_s) = \text{sign}(\mu, \gamma_s). \quad (2.31)$$

Вектор псевдопотенциалов μ^p термодинамически допустим, если его можно представить в виде

$$\mu^p = f\mu + \chi, \quad (2.32)$$

где $f > 0$ — положительная скалярная интенсивная величина ($f(\lambda M) = f(M)$ при $\lambda > 0$), χ — вектор интенсивных величин, ортогональный всем γ_s : $(\gamma_s, \chi) = 0$. Представление (2.32) — достаточное, а при некоторых дополнительных условиях невырожденности — и необходимое условие термодинамической допустимости μ^p .

Постадийное согласование (2.28) будет выполнено, если для любого s

$$w_s = \varphi_s \left(\exp \sum_i \alpha_{si} \mu_i^p - \exp \sum_i \beta_{si} \mu_i^p \right) \quad (2.33)$$

для термодинамически допустимого вектора псевдопотенциалов μ^p . Термодинамическая допустимость μ^p сохраняется, например, при монотонной невырожденной замене энтропии: $S' = F(S)$, $dF/dS > 0$.

Несмотря на неинвариантность (2.30), обычно полагают подобное разделение скорости стадии на скорости прямого и обратного процессов правильным. Нельзя утверждать что-либо о справедливости такого предположения на основании только термодинамики. Сказанное относится и к условию сбалансированности (2.24), и вообще ко всем утверждениям, не инвариантным относительно замены $S' = F(S)$, $dF/dS > 0$ или хотя бы линейного однородного преобразования $S' = \lambda S$, $\lambda > 0$. С другой стороны, такая неинвариантность не означает ложности утверждения, а говорит всего лишь о том, что его обоснование или опровержение следует искать на другом, микроскопическом уровне.

Если в кинетическом законе (2.33) не предполагать термодинамическую допустимость μ^p , то тем не менее одно важное «квазиртермодинамическое» свойство сохранится — будет выполнен принцип детального равновесия в следующей ослабленной форме. Пусть в точке M^* скорости k стадий равны нулю: $w_1 = w_2 = \dots = w_k = 0$. Если стехиометрический вектор γ_{k+1} есть линейная комбинация $\gamma_1, \dots, \gamma_k$, то в точке M^* и $w_{k+1} = 0$, так как (γ_{k+1}, μ^p) является линейной комбинацией скалярных произведений (γ_s, μ^p) ($s = 1, \dots, k$), равных нулю в M^* .

2.4. РЕАЛИЗАЦИИ

Химические реакции в гомогенной изолированной системе — объект, с которого естественно начинать изложение химической кинетики, согласованной с термодинамикой. Традиционное изложение начинается обычно с изотермических систем, это вызвано внешней простотой закона действия масс, которая нарушается в неизотермическом случае.

Ограничимся рассмотрением медленных реакций — достаточно медленных для того, чтобы набор экстенсивных макроскопических

переменных N, U, V был полным. Здесь мы используем обозначения, которых будем придерживаться и далее на протяжении всей главы:

N_i — количество i -го вещества (моль),
 N — вектор с компонентами N_i (вектор состава),
 U — внутренняя энергия (Дж),
 V — объем.

Соответствующие сопряженные интенсивные величины хорошо известны:

$$\begin{aligned}\mu_U &= -\partial S(N, U, V)/\partial U = -1/T, \\ \mu_V &= -\partial S(N, U, V)/\partial V = -P/T, \\ \mu_{N_i} &= -\partial S(N, U, V)/\partial N_i = \mu_x^i/T,\end{aligned}$$

где T — температура (К), P — давление (Па), μ_x^i — химический потенциал i -го вещества (Дж/моль). Чтобы отличать величины $\mu_i = -\partial S/\partial M_i$ от их частного случая $-\partial S/\partial N_i$, в последнем далее употребляем верхний индекс: $\mu^i = -\partial S/\partial N_i$, $m^i = \mu^i/R = \mu_x^i/RT$.

Используя однородность энтропии, можно записать

$$\begin{aligned}S &= -\sum_i \mu_i M_i = -\sum_i \mu^i N_i - U\mu_U - V\mu_V = \\ &= -\sum_i \mu_x^i N_i/T + U/T + PV/T.\end{aligned}\quad (2.34)$$

Интенсивные величины $\mu_i = -\partial S/\partial M_i$ не являются независимыми из-за их однородности нулевой степени. Чтобы установить связи между ними, вычислим дифференциал выражения $S + \sum_i \mu_i M_i \equiv 0$:

$$\begin{aligned}d\left(S + \sum_i \mu_i M_i\right) &= \sum_i M_i d\mu_i = 0, \\ \sum_i N_i d\mu^i + U d\mu_U + V d\mu_V &= 0.\end{aligned}\quad (2.35)$$

Удобно выражать интенсивные величины через интенсивные же, используя в качестве аргументов какой-нибудь независимый набор величин. Вот некоторые из таких наборов:

$$\begin{aligned}(c, u): \quad c_i &= N_i/V, \quad c = N/V, \quad u = U/V; \\ (c, T): \quad T &= -1/\mu_U = (\partial S(N, U, V)/\partial U)^{-1}; \\ (\{\mu^i\}, T) \quad \mu^i &= -\partial S(N, U, V)/\partial N_i.\end{aligned}$$

Величины $c_i = N_i/V$ называются *концентрациями*. Наиболее популярен набор (c, T) .

Общеизвестны трудности определения функции $S(N, U, V)$, особенно для конденсированных сред. Другая сложная задача, возникающая всегда при попытке смоделировать реальную систему, состоит в определении списка веществ, который должен содержать и достаточно долго живущие промежуточные соединения. В него приходится иногда включать, например, различные возбужденные состояния одной молекулы, имеющие большое время жизни. Если

же рассматриваемые вещества способны ассоциироваться, образуя большие кластеры, то нужный для правильного описания кинетики список веществ может вырасти до астрономических размеров, и для работы с ним потребуются специальная техника. Много примеров реакций с огромным списком веществ дают процессы полимеризации.

Несмотря на указанные трудности, мы полагаем и список веществ, и функцию $S(N, U, V)$ заданными. Проще всего их определить для реакций в газах при не слишком высоких давлениях.

По известной зависимости $S(N, U, V)$ легко определить функции $\mu_i(c, u)$. Для этого введем плотность энтропии $s(c, u) = S/V$. Вследствие однородности S плотность $s(c, u)$ равна значению энтропии при единичном объеме, $N = c, U = u$: $s(c, u) = S(c, u, 1)$. Отсюда получаем

$$\mu^i(c, u) = -\partial s(c, u)/\partial c_i, \mu_V(c, u) = -\partial s(c, u)/\partial u. \quad (2.36)$$

Зависимость $\mu_V(c, u) = -P/T$ от c, u определим исходя из (2.34):

$$\begin{aligned} \mu_V(c, u) = & -s(c, u) - \sum_i \mu^i c_i - u \mu_V = -s(c, u) + \\ & + \sum_i c_i \partial s(c, u)/\partial c_i + u \partial s(c, u)/\partial u. \end{aligned} \quad (2.37)$$

Переход к координатам (c, T) более сложен и требует решения относительно u уравнения

$$\partial s(c, u)/\partial u = 1/T. \quad (2.38)$$

Если же функция $u(c, T)$ известна, то далее все просто — следует только подставить зависимость $u(c, T)$ в выражения, полученные с помощью (2.36), (2.37).

Балансные соотношения в рассматриваемом случае записываются сразу в каноническом виде

$$\begin{aligned} \text{а) } U &= \text{const}, \\ \text{б) } V &= \text{const} \geq 0, \\ \text{в) } \sum_i a_j^i N_i - b_j &= \text{const}, \\ \text{г) } N_i &\geq 0. \end{aligned} \quad (2.39)$$

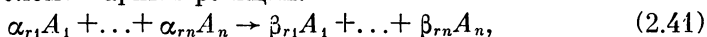
Однородных балансных уравнений нет. Соотношения (2.39 в) содержат законы сохранения количества атомов каждого элемента. Если в списке есть «вещества», не являющиеся электрически нейтральными, то добавляется закон сохранения заряда. Возможны еще и дополнительные законы сохранения, связанные с тем, что некоторые превращения, не запрещенные строго, при данных условиях практически не идут.

Будем предполагать выполнение следующего неравенства, обеспечивающего ограниченность балансных многогранников: для любого $i = 1, \dots, n$.

$$\sum_j a_j^i > 0. \quad (2.40)$$

При наличии балансных уравнений, содержащих отрицательные коэффициенты a_j^i , для выполнения (2.40) может потребоваться «перенормировка» — умножение коэффициентов некоторых балансных уравнений на одно и то же положительное число.

Пусть $A_1, \dots, A_n$ — список веществ. *Механизмом реакции* называется список элементарных реакций:



где r — номер реакции, α_{ri}, β_{ri} — неотрицательные целые числа — стехиометрические коэффициенты. Для гомогенных систем можно предполагать, что все $V_r = V$.

В зависимости от величины суммы α_{ri} реакции называют: *мономолекулярными*, если $\sum_i \alpha_{ri} = 1$; *бимолекулярными*, если $\sum_i \alpha_{ri} = 2$; *k-молекулярными*, если $\sum_i \alpha_{ri} = k$. Обычно предполагается отсутствие более чем тримолекулярных реакций.

Реакция называется *автокаталитической*, если для некоторого i одновременно и α_{ri} , и β_{ri} не равны нулю. Автокаталитические реакции в химии — скорее исключение, чем правило. Следует, однако, подчеркнуть, что отсутствие автокаталитических и многомолекулярных реакций не является обязательным — в принципе они возможны, хотя и редки.

Механизм реакции интерпретируется двояко. Его физико-химический смысл предполагается следующим: каждая элементарная реакция идет в один элементарный акт (часто — соударение), в котором участвуют только те частицы и в тех количествах, что указаны в стехиометрическом уравнении (2.41); длительность элементарного акта значительно меньше интервала между ними — большую часть времени частицы проводят, не вступая в химические взаимодействия. Безоговорочно принять такую гипотезу об элементарных актах можно только для достаточно разреженных газов. Тем не менее, если бы мы желали опереться в исследовании кинетики химической реакции на квантово-химические расчеты и микрокинетiku, то без такой или близкой гипотезы обойтись было бы не просто.

С феноменологической точки зрения механизм — такая совокупность элементарных реакций, которая позволяет описать наблюдаемую кинетику уравнением (2.12), где функции w_r построены в соответствии с выбранным кинетическим законом и термодинамическими ограничениями. Особую роль при этом играют интерполяционные свойства кинетического закона — то, насколько богатый набор функций w_r можно получить с его помощью.

Вряд ли стоит абсолютизировать какую-то одну интерпретацию механизма реакции: физико-химическую или феноменологическую. Задача состоит, скорее, в том, чтобы успешно их комбинировать, поддерживая феноменологические механизмы моделями элементарного акта и изучением микрокинетики. Пройти же весь путь от элементарного акта до макрокинетики для достаточно сложных реакций не представляется возможным.

Перечислим кинетические законы, выражающие скорости реакций через псевдопотенциалы и произвольные функции:

$$A. w_r = \varphi_r \exp \sum_i \alpha_{ri} m^i, \quad (2.42)$$

φ_r — неотрицательная интенсивная величина $\varphi_r(c, T) \geq 0$. Функции φ_r для различных r не независимы, а связаны между собой условиями согласования с термодинамикой, например (2.23) или (2.24). Важны частные случаи этого закона:

$$B. \varphi_r = \varphi_r(T) \geq 0,$$

$$B. \varphi_r = \text{const} > 0.$$

В последнем случае скорость реакции с точностью до единственной константы определяется термодинамикой. К сожалению, для механизмов (2.41), в которых участвуют только символы веществ, случай В реализуется редко. Иногда его можно осуществить, включая в схему превращений энергетические слагаемые. Пример см. ниже, в разд. 2.6.

Для обратимых механизмов реакции в предположении постадийного согласования удобно объединить реакции попарно — прямые с обратными — и записать стадийный механизм (2.25). Для него предполагается кинетический закон

$$A. w_s = \varphi_s \left(\exp \sum_i \alpha_{si} m^i - \exp \sum_i \beta_{si} m^i \right), \quad (2.43)$$

φ_s — неотрицательная интенсивная величина: $\varphi_s(c, T) \geq 0$. Кинетический закон (2.43) обеспечивает постадийное согласование кинетики с термодинамикой, для него величины φ_s можно задавать независимо. Так же, как и для (2.42), важны частные случаи:

$$B. \varphi_s = \varphi_s(T) \geq 0,$$

$$B. \varphi_s = \text{const} > 0.$$

Основные переменные химической кинетики — N_i . Для изолированных систем нетрудно выразить все величины через N_i и постоянные (U, V) и записать $\varphi_r = \varphi_r(N, U, V)$,

$$\dot{N} = V \sum_r \gamma_r \varphi_r \exp \sum_i \alpha_{ri} m^i (N, U, V), \quad (2.44)$$

или в предположении постадийного согласования с использованием кинетического закона (2.43)

$$\dot{N} = V \sum_s \gamma_s \varphi_s \left[\exp \sum_i \alpha_{si} m^i (N, U, V) - \exp \sum_i \beta_{si} m^i (N, U, V) \right] \\ (\varphi_s = \varphi_s(N, U, V)). \quad (2.45)$$

Ввиду постоянства U, V системы (2.44), (2.45) являются замкнутыми кинетическими моделями — автономными системами дифференциальных уравнений, в которых правые части выражены через N и постоянные в ходе процесса величины.

Для сохранения со временем неравенств $N_i \geq 0$ полагают существование у m^i особенностей на границе: если последовательность

N^k, U^k, V^k ($k=1, 2 \dots$) такова, что $N_i^k \rightarrow 0$, а $V_0 > V^k > V_1 > 0$, $U_0 > U^k > U_1$, $S(N^k, U^k, V^k) > s_1 > -\infty$, $N_j^0 > N_j^k \geq 0$ ($j \neq i$), $N_i^k > 0$, то $m^i(N^k, U^k, V^k) \rightarrow -\infty$.

Термодинамической функцией Ляпунова назовем такую функцию $G(N, \text{const})$ вектора состава N и постоянных в ходе процесса величин, что $\partial G(N, \text{const})/\partial N_i = m^i$. Для изолированных систем ($U, V = \text{const}$) получим $G(N, \text{const}) = -S(N, U, V)/R$. Обозначим эту функцию G_{UV} . Производная G_{UV} в силу системы (2.45) есть

$$\dot{G}_{UV} = -V \sum_s w_s \ln(w_s^+/w_s^-) \leq 0, \quad (2.46)$$

где w_s^+, w_s^- определены в соответствии с (2.30). Равенство нулю в (2.46) достигается только тогда, когда все $w_s = 0$ ($V > 0$).

Производная G_{UV} в силу (2.44) уже не имеет столь простого вида, но, конечно, тоже неположительна, если коэффициенты φ , правильно согласованы.

Переходя к обсуждению неизоллированных систем, заметим, что функции $m^i(c, u)$, $m^i(c, T)$ не зависят от условий. Для функций $m^i(N, \text{const})$, которые нужно найти, чтобы замкнуть уравнения кинетики, это уже не так.

Взаимодействие с безынерционной механической системой — простейший вид нарушения изолированности. Пусть объем V есть в то же время обобщенная координата механической системы, $U_1(V)$ — потенциальная энергия этой системы. Ввиду предполагаемой безынерционности кинетическая энергия — нуль. Энтропия механической системы равна нулю.

Объединенная система состоит из двух частей: изучаемой химической и механической систем. Набор макроскопических переменных остается тем же: N, U, V . Энтропия не меняется, $S = S(N, U, V)$ — такая же функция, как и для изолированной системы. Изменяются балансные соотношения. Вместо первого баланса (2.39—а) $U = \text{const}$ теперь

$$U + U_1(V) = \text{const}. \quad (2.47)$$

Желая иметь дело с линейными балансными соотношениями, введем новую макроскопическую переменную $H = U + U_1(V)$. Величина H — суммарная энергия всей объединенной системы.

Балансное соотношение (2.39—б) $V = \text{const}$ также нарушается — переменные N, U, V зависимы и объем уже не может быть произвольной константой. Его нужно находить из условия равновесия, которое можно написать сразу исходя из физического смысла: $P = dU_1(V)/dV$, давление уравновешивается силой. Выведем это условие формально исходя из условия максимума энтропии при заданных N, H :

$$\begin{aligned} \partial S(N, H - U_1(V), V)/\partial V &= 0, \\ \mu_U dU_1(V)/dV - \mu_V &= 0 \quad (\mu_U = -1/T, \mu_V = -P/T), \\ P &= dU_1(V)/dV. \end{aligned} \quad (2.48)$$

Здесь $S(N, H - U_1(V), V)$ — значение функции $S(N, U, V)$ при $U = H - U_1(V)$. Пусть уравнение (2.48) разрешимо относительно V . Обозначим его решение $V(N, H)$. Введем также функцию условного максимума $\tilde{S}$:

$$\tilde{S}(N, H) = S(N, H - U_1(V(N, H)), V(N, H)). \quad (2.49)$$

Не будем рассматривать вопросы: действительно ли решение (2.48) — точка максимума, единственно ли оно и т. п. Эти вопросы важны, а ответы не всегда тривиальны, но разумнее исследовать их в конкретных случаях, задаваясь функцией $S(N, U, V)$ или, по крайней мере, рассматривая достаточно узкий класс функций.

Функция $\tilde{S}(N, H)$ дает термодинамическое описание объединенной системы. Балансные уравнения и неравенства имеют вид

$$\begin{aligned} H &= \text{const}, \\ \sum_i a_i^j N_i &= b_j = \text{const}, \\ N_i &\geq 0. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Следует отметить, что $\tilde{S}(N, H)$ уже может не быть однородной функцией N, H .

Функции $m^i(N, \text{const})$, необходимые для замыкания уравнений кинетики (2.44), (2.45), определяются так:

$$\begin{aligned} m^i &= -R^{-1} \partial \tilde{S}(N, H) / \partial N_i = \\ &= -R^{-1} (\partial S(N, U, V) / \partial N_i)_{V=V(N, H), U=H-U_1(V(N, H))}. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Подчеркнем еще раз, что m^i остаются теми же функциями (c, u) , (c, T) , что и для изолированной системы, меняется только их выражение через N и постоянные в ходе процесса величины.

Уравнения кинетики имеют тот же вид, что и (2.44), (2.45), только вместо $m^i(N, U, V)$ в них входят $m^i(N, H)$:

$$\dot{N} = V(N, H) \sum_r \gamma_r \varphi_r \exp \sum_i \alpha_{ri} m^i(N, H), \quad (2.44')$$

$$\dot{N} = V(N, H) \sum_s \gamma_s \varphi_s \left[\exp \sum_i \alpha_{si} m^i(N, H) - \exp \sum_i \beta_{si} m^i(N, H) \right]. \quad (2.45')$$

Интенсивные величины φ_s, φ_r также предполагаются выраженными через N, H .

Как и для изолированной системы, определим термодинамическую функцию Ляпунова

$$G_{H U_1}(N, H) = -\tilde{S}(N, H) / R. \quad (2.52)$$

Производная $G_{H U_1}$ в силу системы (2.45') совпадает с (2.46).

Все условия согласования кинетики и термодинамики основаны на связи m^i с энтропией: $m^i = -R^{-1} \partial S / \partial N_i$ для изолированной системы. Эта связь сохранилась и для объединенной системы. Кроме

того, условия согласования используют только возможные наборы значений φ_i , m^i . Множество этих наборов не изменяется при переходе от изолированной системы к рассматриваемой объединенной. Другим становится только выражение этих величин через N и постоянные.

Таким образом, если кинетическое описание изолированной системы согласовано с термодинамикой, то основанное на нем кинетическое описание системы, полученной из данной ее объединением с безынерционной механической системой, также согласовано с термодинамикой.

На первый взгляд, в результате объединения число макроскопических параметров уменьшилось. Возможна и другая точка зрения — кроме N , H в описание системы входит функция $U_1(V)$. Ее можно рассматривать как новый макроскопический параметр — именно функцию, элемент функционального пространства, а не ее значения. Для функции $\tilde{S}(N, H, U_1)$ существует аналог однородности: $\tilde{S}(\lambda N, \lambda H, U_{1\lambda}) = \lambda \tilde{S}(N, H, U_1)$, где $U_{1\lambda}(V) = \lambda U_1(V/\lambda)$. Наиболее важен тот случай, когда функция U_1 предполагается линейной и ввиду существующего в определении потенциальной энергии произвола однородной: $U_1(V) = P_0 V$. Тогда условие равновесия (2.47) превращается в $P = P_0$, и система является изобарической. При этом $H = U + PV$ — энтальпия, $\tilde{S}(N, H)$ — однородная функция первого порядка при любом P_0 .

Контакт с тепловым резервуаром рассмотрим в четырех вариантах, различая случаи конечного или бесконечного резервуара, мгновенного или постепенного установления теплового равновесия.

Состояние теплового резервуара будем описывать двумя экстенсивными величинами — внутренней энергией U_τ и объемом V_τ , предполагая постоянство объема: $V_\tau = \text{const} > 0$. Его энтропия — однородная функция первого порядка $S_\tau(U_\tau, V_\tau)$.

Если изучаемая химическая система взаимодействует с тепловым резервуаром и только с ним, то состояние объединенной системы характеризуется переменными N , U , V , U_τ , V_τ , а ее энтропия есть

$$\tilde{S} = S(N, U, V) + S_\tau(U_\tau, V_\tau). \quad (2.53)$$

Балансные соотношения:

$$\begin{aligned} U + U_\tau &= \tilde{U} = \text{const}, \\ V &= \text{const} > 0, \quad V_\tau = \text{const} > 0, \\ \sum_i a_i^j N_i &= b_j = \text{const}, \quad N_i \geq 0. \end{aligned} \quad (2.54)$$

Пусть тепловое равновесие между изучаемой системой и резервуаром устанавливается мгновенно. Условие равновесия — равенство температур — получим как необходимое условие максимума энтропии при заданных N , $\tilde{U}$, V , V_τ :

$$\begin{aligned} \partial S(N, U, V) + S_\tau(\tilde{U} - U, V_\tau) / \partial U &= 0, \\ \partial S(N, U, V) / \partial U &= (\partial S_\tau(U_\tau, V_\tau) / \partial U_\tau)_{U_\tau = \tilde{U} - U}, \\ T &= T_\tau, \end{aligned} \quad (2.55)$$

где T_r — температура резервуара. В силу этих уравнений переменные N, U, V, U_r, V_r не являются независимыми, и можно выразить U, U_r через $N, V, \bar{U}, V_r$: $U(N, V, \bar{U}, V_r), U_r = \bar{U} - U$. Рассмотрим функцию условного максимума $\tilde{S}$:

$$\begin{aligned}\tilde{S}(N, V, \bar{U}, V_r) &= S(N, U(N, V, \bar{U}, V_r), V) + \\ &+ S_r(\bar{U} - U(N, V, \bar{U}, V_r), V_r).\end{aligned}\quad (2.56)$$

Используя (2.55), убеждаемся, что

$$\begin{aligned}m^i(N, \text{const}) &= -R^{-1}(\partial S(N, U, V)/\partial N_i)_{U=U(N, V, \bar{U}, V_r)} = \\ &= -R^{-1}\partial \tilde{S}(N, V, \bar{U}, V_r)/\partial N_i.\end{aligned}\quad (2.57)$$

Функция $\tilde{S}(N, V, \bar{U}, V_r)$ выражает энтропию объединенной системы через N и постоянные величины. Она не обязательно однородна. Как и выше, можно записать уравнения кинетики в виде

$$\dot{N} = V \sum_r \gamma_r \varphi_r(N, \text{const}) \exp \sum_i \alpha_{ri} m^i(N, \text{const}), \quad (2.58)$$

или, предполагая поэтапное согласование с термодинамикой,

$$\begin{aligned}\dot{N} &= V \sum_s \gamma_s \varphi_s(N, \text{const}) \left[\exp \sum_i \alpha_{si} m^i(N, \text{const}) - \right. \\ &\quad \left. - \exp \sum_i \beta_{si} m^i(N, \text{const}) \right],\end{aligned}\quad (2.59)$$

где const обозначен набор величин $V, \bar{U}, V_r$.

Можно ввести термодинамическую функцию Ляпунова, равную $-\tilde{S}/R$. Ее производная в силу системы (2.59) вновь имеет вид (2.46), а частные производные по N_i при фиксированных постоянных $V, \bar{U}, V_r$ есть $m^i(N, \text{const})$.

Особую роль играет случай бесконечно большого резервуара — термостата. Он получается из рассмотренного предельным переходом $\bar{U} \rightarrow \infty, V_r \rightarrow \infty, \bar{U}/V_r = \text{const}$. Полагая $U \ll \bar{U}$, в этом пределе получим, что U определяется из уравнения

$$\partial S / \partial U = 1/T_r, \quad T = T_r \quad (T_r = \text{const}), \quad (2.60)$$

где $T_r = (dS_r(\lambda, 1)/d\lambda)^{-1}$, $\lambda = \bar{U}/V_r$. Обозначим решение (2.58) $U(N, V, T_r)$.

Предел функции $\tilde{S}$ (2.56) обычно не существует. Эту трудность можно обойти, заметив, что всюду используются не абсолютные значения $\tilde{S}$, а их разности для двух составов при данных значениях постоянных (см., например, (2.57)) или определение термодинамически допустимого пути. Вычислим предел функции $\tilde{S} - S_r(\bar{U}, V_r)$:

$$\begin{aligned}\tilde{S}(N, V, \bar{U}, V_r) - S_r(\bar{U}, V_r) &\rightarrow \\ &\rightarrow S(N, U(N, V, T_r), V) - U(N, V, T_r)/T_r.\end{aligned}\quad (2.61)$$

Этот предел в термодинамике называют *функцией Массье* и обозначают J . Естественными переменными функции Массье считаются $N, V, 1/T_r$. С точностью до постоянного слагаемого $S_r(\bar{U}, V_r)$, в пре-

деле — бесконечно большого, функция Массье есть энтропия объединения «изучаемая система + термостат». При каждом значении T_τ функция Массье $J(N, V, 1/T_\tau)$ — однородная функция переменных N, V первой степени.

Напомним, что каждый шаг: решение уравнений, переход к пределу,... делается при дополнительном предположении его осуществимости, которая может быть проверена для конкретных функций или их классов.

Так же, как и в (2.57), получаем

$$m^i(N, \text{const}) = -R^{-1} \partial J(N, V, 1/T_\tau) / \partial N_i.$$

Соответствующая изотермическим изохорическим условиям термодинамическая функция Ляпунова есть

$$\begin{aligned} G_{TV}(N, T, V) &= -J(N, V, 1/T)/R, \\ m^i(N, T, V) &= \partial G_{TV}(N, T, V) / \partial N_i. \end{aligned} \quad (2.62)$$

Предположим теперь, что тепловое равновесие устанавливается не мгновенно. Тогда механизм реакции надо дополнить элементарным процессом обмена энергией между системой и тепловым резервуаром. Для этого введем символы A_U и A_{U_τ} и запишем стехиометрическое уравнение

$$EA_U \rightleftharpoons EA_{U_\tau}, \quad (2.63)$$

где E — некоторая константа размерности Дж/моль. Интенсивные величины μ_U, μ_{U_τ} , сопряженные экстенсивными U, U_τ , определим с помощью энтропии $\tilde{S}$ объединенной системы

$$\begin{aligned} \mu_U &= -\partial \tilde{S}(N, U, V, U_\tau, V_\tau) / \partial U = -1/T, \\ \mu_{U_\tau} &= -\partial \tilde{S}(N, U, V, U_\tau, V_\tau) / \partial U_\tau = -1/T_\tau. \end{aligned} \quad (2.64)$$

Скорость стадии (2.63) запишем как

$$w_U = \varphi_U (\exp(-E/RT) - \exp(-E/RT_\tau)), \quad (2.65)$$

где $\varphi_U \geq 0$ — некоторая интенсивная величина.

Запись (2.65) в действительности эквивалентна закону Фурье, согласно которому

$$w_U = k_\Phi (T - T_\tau), \quad (2.66)$$

где $k_\Phi \geq 0$ — некоторая интенсивная величина. Чтобы убедиться в этом, достаточно разделить $\exp(-E/RT) - \exp(-E/RT_\tau)$ на $T - T_\tau$, полагая по непрерывности, что при $T = T_\tau$ частное равно $(E/RT^2) \exp(-E/RT)$. Это частное положительно при $T > 0, T_\tau > 0$, и, следовательно, переход от (2.65) к (2.66) состоит в умножении φ_U на положительную функцию температур T, T_τ .

Стехиометрический вектор стадии теплообмена (2.63) имеет две ненулевые компоненты: $\gamma_U = -E, \gamma_{U_\tau} = E$. Уравнения кинетики для объединенной системы можно записать в виде

$$\dot{N} = V \sum_r \gamma_r \varphi_r(N, U, V) \exp \sum_i \alpha_{ri} m^i(N, U, V),$$

$$\left(\frac{\dot{U}}{\dot{U}_\tau} \right) = V_U \left(-\frac{E}{E} \right) \varphi_U [\exp(-E/RT) - \exp(-E/RT_\tau)], \quad (2.67)$$

где V_U — экстенсивная величина, «объем» области контакта системы и резервуара, $V_U \geq 0$,
 $T = (\partial S(N, U, V)/\partial U)^{-1} = T(N, U, V)$,
 $T_\tau = (\partial S_\tau(U_\tau, V_\tau)/\partial U_\tau)^{-1} = T_\tau(U_\tau, V_\tau)$,
 $\varphi_U = \varphi_U(N, U, V, U_\tau, V_\tau) \geq 0$.

Балансные уравнения и неравенства для (2.67):

$$\begin{aligned} \text{а) } U + U_\tau = \bar{U} = \text{const}, \quad \text{б) } V = \text{const} \geq 0, \quad (2.68) \\ \text{в) } V_\tau = \text{const} \geq 0, \quad \text{г) } \sum_i a_i^j N_i = b_j = \text{const}, \quad \text{д) } N_i \geq 0. \end{aligned}$$

Термодинамическая функция Ляпунова $G(N, U, U_\tau, \text{const})$, производные которой по N_i, U, U_τ суть соответственно m^i, m_U, m_{U_τ} , строятся вновь как $-\bar{S}/R$, где $\bar{S}$ — энтропия объединенной системы

$$G_{V U_\tau}(N, U, U_\tau, V, V_\tau) = -[S(N, U, V) + S_\tau(U_\tau, V_\tau)]/R. \quad (2.69)$$

Ее производная в силу системы уравнений (2.67) неположительна, если кинетика согласована с термодинамикой.

В пределе бесконечно большого теплового резервуара (термостата) $\bar{U} \rightarrow \infty, V_\tau \rightarrow \infty, \bar{U}/V_\tau = \text{const}$, и в системе (2.67) можно отбросить уравнение для U_τ , заменяя балансное соотношение (2.68—а) на $T_\tau = \text{const}$. Энтропия объединенной системы $\bar{S}$ не имеет предела при $\bar{U} \rightarrow \infty, V_\tau \rightarrow \infty$, однако можно вычесть из нее постоянную в ходе процесса величину $S_\tau(\bar{U}, V_\tau)$, а разность $\bar{S} - S_\tau(\bar{U}, V_\tau)$, как правило, имеет предел:

$$S(N, U, V) + S_\tau(\bar{U} - U, V_\tau) - S_\tau(\bar{U}, V_\tau) \rightarrow S(N, U, V) - U/T_\tau \quad (2.70)$$

— естественное обобщение функции Массье (2.61). Определим термодинамическую функцию Ляпунова в рассматриваемом пределе как

$$G_{V T_\tau}(N, U, V, T_\tau) = [-S(N, U, V) + U/T_\tau]/R. \quad (2.71)$$

Предположим справедливость гипотезы поэтапийного согласования термодинамики и кинетики. Для системы, взаимодействующей с термостатом, в этом случае запишем

$$\dot{N} = V \sum_s \gamma_s \varphi_s \left[\exp \sum_i \alpha_{si} m^i - \exp \sum_i \beta_{si} m^i \right],$$

$$\dot{U} = V_U \varphi_U E [\exp(-E/RT_\tau) - \exp(-E/RT)], \quad (2.72)$$

где $T_\tau = \text{const}$, $T = (\partial S(N, U, V)/\partial U)^{-1} = T(N, U, V)$, $\varphi_U = \varphi_U(N, U, V, T_\tau)$, $m^i = -R^{-1} \partial S(N, U, V)/\partial N_i = m^i(N, U, V)$, $\varphi_s = \varphi_s(N, U, V)$. Вычислим производную термодинамической функции

Ляпунова (2.71) в силу системы (2.72):

$$\dot{G}_{VT_T} = -V \sum_s w_s \ln \frac{w_s^+}{w_s^-} - V_U w_U \ln \frac{w_U^+}{w_U^-}, \quad (2.73)$$

где $w_U = \varphi_U [\exp(-E/RT) - \exp(-E/RT_T)]$, $w_U^+ = \varphi_U \exp(-E/RT)$, $w_U^- = \varphi_U \exp(-E/RT_T)$. Из формулы (2.73) сразу видно, что $\dot{G}_{VT_T} = 0$ тогда и только тогда, когда w_U и все w_s равны нулю, если $V, V_U > 0$.

Для явной записи закона Фурье (2.26) производная термодинамической функции Ляпунова также имеет простой вид:

$$\dot{U} = V_U k_\Phi E(T_T - T),$$

$$\dot{G}_{VT_T} = -V \sum_s w_s \ln \frac{w_s^+}{w_s^-} - V_U E k_\Phi \frac{(T_T - T)^2}{RT T_T}. \quad (2.74)$$

Одновременное взаимодействие с тепловым резервуаром и механической системой рассматривается так же. Приведем здесь только ответы для постоянного давления ($U_1(V) = PV$) и бесконечного резервуара — термостата.

Пусть равновесие и с механической системой, и с термостатом достигается мгновенно. Аналогично (2.61) находим

$$\begin{aligned} S(N, U, V) + S_T(\bar{U} - U - PV, V_T) - S_T(\bar{U}, V_T) \rightarrow \\ \rightarrow S(N, U, V) - (U + PV)/T_T \end{aligned} \quad (2.75)$$

при $\bar{U} \rightarrow \infty, V_T \rightarrow \infty, \bar{U}/V_T = \text{const}$. Здесь $\bar{U} = U + PV + U_T$ — постоянная в ходе процесса величина. Предел (2.75) $S - (U + PV)/T_T$ называется *функцией Планка* и обозначается Y . Естественными аргументами функции Планка считаются $N, P, 1/T$; $T = T_T$, поскольку термостат и изучаемая система находятся в тепловом равновесии. Остальные величины: U, V могут быть выражены через N, P, T с помощью условий

$$\partial S(N, U, V)/\partial U = 1/T = 1/T_T = \text{const}, \quad (2.76)$$

$$\partial S(N, U, V)/\partial V = P/T = \text{const}.$$

Термодинамическая функция Ляпунова для этих условий есть $-Y/R$:

$$G_{TP}(N, T, P) = [-S(N, U, V) + (U + PV)/T]/R. \quad (2.77)$$

В предположении поэтапного согласования термодинамики и кинетики ее производная по времени имеет все ту же простую форму (2.46).

Если равновесие с термостатом устанавливается немгновенно, то уравнения кинетики принимают вид

$$\begin{aligned} \dot{N} &= V \sum_r \gamma_r \varphi_r \exp \sum_i \alpha_{ri} m^i(N, H, P), \\ \dot{H} &= V_U \varphi_U E [\exp(-E/RT_T) - \exp(-E/RT)], \end{aligned} \quad (2.78)$$

Т а б л и ц а 2.1. Основные функции химической термодинамики для классической

№ п/п	Условие	Характеристическая функция энтропийного ряда
1	$U, V = \text{const}$	$S(N, U, V)$ — энтропия
2	$T, V = \text{const}$	$J(N, 1/T, V) = S - U/T$ — функция Массье
3	$H, P = \text{const}$	$S(N, H, P) = S(N, U, V)_{U=H-PV}$ — энтропия
4	$T, P = \text{const}$	$Y(N, 1/T, P) = S - H/T$ — функция Планка
5	$S, V = \text{const}$	—
6	$S, P = \text{const}$	—

где $H = U + PV$ — энтальпия, $T = T(N, H, P)$, $\varphi_r = \varphi_r(N, H, P) \geq 0$, $V = V(N, H, P) > 0$, $V_u = V_u(N, H, P, T_r) \geq 0$, $\varphi_u = \varphi_u(N, H, P, T_r) \geq 0$.

Последнее уравнение (2.78) можно записать в виде закона Фурье:

$$\dot{H} = V_r k_{\phi} E(T_r - T). \quad (2.79)$$

Вычисление предела (2.75) дает то же выражение, только теперь $T_r \neq T$. Таким образом, с точностью до постоянного в ходе процесса слагаемого, в пределе — бесконечно большого, энтропия объединенной системы есть

$$\tilde{S}(N, H, P, T_r) = S(N, H - PV(N, H, P), V(N, H, P)) - H/T_r. \quad (2.80)$$

Функция $V(N, H, P)$ находится из уравнения (2.48):

$$\partial S(N, H - PV, V) / \partial V = 0 \quad (N, H, P = \text{const}).$$

Термодинамическую функцию Ляпунова системы (2.78) определим как

$$G_{PT_r}(N, H, P, T_r) = -(S - H/T_r)/R. \quad (2.81)$$

Ее производная по времени в силу системы (2.78) совпадает с (2.73), (2.74) в предположении поэтапного согласования.

Четыре классических условия химической кинетики: $U, V = \text{const}$, $T, V = \text{const}$, $H, P = \text{const}$, $T, P = \text{const}$ наиболее популярны. Для них можно выразить все величины через вектор состава N и постоянные. В изучении систем при классических условиях особую роль играют характеристические функции — см. табл. 2.1. В табл. 2.2 основные величины представлены с помощью характеристических функций. Для полноты в таблицы включены два адiabатических условия: $S, V = \text{const}$ и $S, P = \text{const}$.

Характеристические функции энтропийного ряда были получены выше. Они совпадают с энтропией минимальной изолированной системы, включающей данную (№ 1, 3), или получены из этой энтропии в результате вычитания постоянной в ходе процесса при

Характеристическая функция энергетического ряда	Термодинамическая функция Ляпунова
—	$G_{UV} = -S(N, U, V)/R$
$F(N, T, V) = U - TS$ — свободная энергия (энергия Гельмгольца)	$G_{TV}(N, T, V) = -J/R =$ $= F/RT$
—	$G_{HP} = -S(N, H, P)/R$
$G(N, T, P) = H - TS$ — свободная энтальпия (энергия Гиббса)	$G_{TP}(N, T, P) = -Y/R =$ $= G/RT$
$U(N, S, V)$ — внутренняя энергия	U не возрастает
$H(N, S, P)$ — энтальпия	H не возрастает

данных условиях величины и последующего перехода к пределу (№ 2, 4).

Характеристические функции энергетического ряда связаны с адиабатическими процессами ($S = \text{const}$). Функция U (№ 5) — внутренняя энергия системы, H (№ 6) — сумма внутренней энергии системы с энергией взаимодействующей с ней безынерционной механической системы. Функция F может быть получена из внутренней энергии объединения «система + термостат» аналогично тому, как J была получена из энтропии этого объединения. Пусть тепловой резервуар конечен. Запишем

$$\bar{U} = U(N, S, V) + U_{\tau}(S_{\tau}, V_{\tau}). \quad (2.82)$$

Параметры $N, S, V, S_{\tau}, V_{\tau}$ не являются независимыми — они связаны условием теплового равновесия

$$\partial U(N, S, V)/\partial S = \partial U_{\tau}(S_{\tau}, V_{\tau})/\partial S_{\tau}. \quad (2.83)$$

Если ввести энтропию объединенной системы $\bar{S} = S + S_{\tau}$, то уравнение (2.83) можно записать так:

$$\partial [U(N, S, V) + U_{\tau}(\bar{S} - S, V_{\tau})]/\partial S = 0, \quad (2.84)$$

где производная берется при $N, V, \bar{S}, V_{\tau} = \text{const}$. Рассматриваем адиабатические процессы в объединенной системе. Балансные уравнения для этих условий отличаются от (2.68) — вместо (2.68 — а) $\bar{U} = \text{const}$ имеем $\bar{S} = S + S_{\tau} = \text{const}$. Перейдем к пределу бесконечного резервуара — термостата, устремляя значения балансов $\bar{S}$ и V_{τ} к ∞ , сохраняя при этом постоянным их отношение $\bar{S}/V_{\tau} = \text{const}$. Внутренняя энергия не имеет конечного предела, но если вычесть из нее постоянную в ходе адиабатического процесса величину $U_{\tau}(\bar{S}, V_{\tau})$, то предел разности будет уже конечен:

$$\begin{aligned} \bar{C} - U_{\tau}(\bar{S}, V_{\tau}) &= U(N, S, V) + U_{\tau}(\bar{S} - S, V_{\tau}) - U_{\tau}(\bar{S}, V_{\tau}) \rightarrow \\ &\rightarrow U - TS = F. \end{aligned} \quad (2.85)$$

Аналогично найдем G как предел при $\bar{S}, V_{\tau} \rightarrow \infty, \bar{S}/V_{\tau} = \text{const}$ разности $\bar{U} - U_{\tau}(\bar{S}, V_{\tau})$. При постоянном давлении $\bar{U} = U + PV + U_{\tau}(S_{\tau}, V_{\tau})$.

Т а б л и ц а 2.2 Представление основных термодинамических величин с по

№ п.п	Условие	Характер. функция	Искомые			
			$S=$	$U=$	$V=$	$H=$
1	$U, V = \text{const}$	$S(N, U, V)$	Характер. функция	Независим. перемен.	Независим. перемен.	$U + V \frac{\partial S}{\partial U} \times$ $\times \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)^{-1}$
2	$H, P = \text{const}$	$S(N, H, P)$	То же	$H + P \frac{\partial S}{\partial P} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)^{-1}$	$-\frac{\partial S}{\partial P} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)^{-1}$	Независим. перемен.
3	$T, V = \text{const}$	$F(N, T, V)$	$-\frac{\partial F}{\partial T}$	$F - T \frac{\partial F}{\partial T}$	Независим. перемен.	$F - T \frac{\partial F}{\partial T} -$ $- V \frac{\partial F}{\partial V}$
4	$T, P = \text{const}$	$G(N, T, P)$	$-\frac{\partial G}{\partial T}$	$G - T \frac{\partial G}{\partial T} -$ $- P \frac{\partial G}{\partial P}$	$\frac{\partial G}{\partial P}$	$G - T \frac{\partial G}{\partial T}$
5	$S, V = \text{const}$	$U(N, S, V)$	Независим. перемен.	Характер. функция	Независим. перемен.	$U - V \frac{\partial U}{\partial V}$
6	$S, P = \text{const}$	$H(N, S, P)$	То же	$H - P \frac{\partial H}{\partial P}$	$\frac{\partial H}{\partial P}$	Характер. функция

П р и м е ч а н и е. Производные берутся при соответствующих условиях.

Рассмотрение реакций при неклассических условиях не сложнее, чем при классических. Основная характеристическая величина энтропийного ряда — энтропия минимальной изолированной системы, включающей данную. Как всегда, надо соблюдать некоторую осторожность при переходах к пределу бесконечных систем. Выше было разобрано несколько примеров неклассических условий.

Идеальный газ — основная модельная система химической термодинамики и кинетики. Разработанные для него кинетические модели иногда успешно «работают» в совершенно неожиданных областях — там, где на первый взгляд они работать не должны. Пример тому дают кинетические модели гетерогенного катализа.

В качестве основных предположений об идеальности приемлем аддитивность внутренней энергии и уравнение состояния идеального газа:

$$U = U(N, T) = \sum_i N_i u_i(T), \quad (2.86)$$

где $u_i(T)$ — энергия одного моля вещества A_i при температуре T ,

$P=$	$T=$	$F=$	$G=$	μ_x^i
$\frac{\partial S}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)^{-1}$	$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)^{-1}$	$U - S \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)^{-1}$	$U + \left(V \frac{\partial S}{\partial V} - S \right) \times \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)^{-1}$	$-\frac{\partial S}{\partial N_i} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)^{-1}$
Независим. перемен.	$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)^{-1}$	$H + \left(P \frac{\partial S}{\partial P} - S \right) \times \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)^{-1}$	$H - S \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)^{-1}$	$-\frac{\partial S}{\partial N_i} \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)^{-1}$
$-\frac{\partial F}{\partial V}$	Независим. перемен.	Характер. функция	$F - V \frac{\partial F}{\partial V}$	$\frac{\partial F}{\partial N_i}$
Независим. перемен.	То же	$G - P \frac{\partial G}{\partial P}$	Характер. функция	$\frac{\partial G}{\partial N_i}$
$-\frac{\partial U}{\partial V}$	$\frac{\partial U}{\partial S}$	$U - S \frac{\partial U}{\partial S}$	$U - V \frac{\partial U}{\partial V} - S \frac{\partial U}{\partial S}$	$\frac{\partial U}{\partial N_i}$
Независим. перемен.	$\frac{\partial H}{\partial S}$	$H - P \frac{\partial H}{\partial P} - S \frac{\partial H}{\partial S}$	$H - S \frac{\partial H}{\partial S}$	$\frac{\partial H}{\partial N_i}$

предполагается монотонно возрастающей функцией T ;

$$PV = RT \sum_i N_i. \quad (2.87)$$

Соблазнительно воспользоваться формулой (2.86), соотношением $\partial S(N, U, V)/\partial U = 1/T$ и принципом Нернста: $S = 0$ при $T = 0$ для отыскания энтропии, но это приводит к абсурду. Действительно, если записать

$$S = \int_0^T \frac{1}{T'} \frac{\partial U(N, T')}{\partial T'} dT' = \sum_i N_i \int_0^T \frac{1}{T'} \frac{du_i(T')}{dT'} dT', \quad (2.88)$$

то, вычисляя давление $P = T \partial S(N, U, V)/\partial V$, получим $P \equiv 0$. Отсюда следует, что аддитивность внутренней энергии (2.86) невозможна на всем интервале температур $[0, T]$. Это связано с двумя обстоятельствами: во-первых, при низких температурах сказываются квантовые эффекты; во-вторых, даже слабое взаимодействие между частицами, энергия которого мала по сравнению с энергией

теплового движения при данном T , может вносить заметный вклад в энтропию. Связь функций $S(N, T, V)$ и $U(N, T, V)$ нелокальна — в выражение $S = \int_0^T (1/T') (\partial U(N, T', V) / \partial T') dT'$ входят значения $\partial U(N, T', V) / \partial T'$ при всех $T' < T$.

Нетрудно приближенно учесть квантовые эффекты при высоких температурах, когда среднее число частиц в каждом состоянии много меньше единицы. В этом случае различия между статистиками Ферми — Дирака и Бозе — Эйнштейна незначительны. Прямой расчет без обращения для поступательного движения к интегрированию по температуре дает формулу Сакура — Тетроде. Приведем здесь ее вместе с ближайшими следствиями:

$$U(N, T, V) = \sum_i N_i [3RT/2 + u_{i\text{внут}}(T)], \quad (2.89)$$

$$S(N, T, V) = \sum_i N_i [-R \ln(c_i V_{Qi}) + 5R/2 + S_{i\text{внут}}(T)], \quad (2.90)$$

$$F(N, T, V) = \sum_i N_i [RT(\ln(c_i V_{Qi}) - 1) + F_{i\text{внут}}(T)], \quad (2.91)$$

$$\mu_i = RT \ln(c_i V_{Qi}) + F_{i\text{внут}}(T), \quad (2.92)$$

$$m^i = \ln(c_i V_{Qi}) + F_{i\text{внут}}(T)/RT, \quad (2.93)$$

$$a_i = \exp m^i = c_i V_{Qi} \exp(F_{i\text{внут}}(T)/RT), \quad (2.94)$$

где $V_{Qi} = N_0 (2\pi\hbar^2/M_i kT)^{3/2}$ — квантовый объем одного моля i -го вещества,

N_0 — число Авогадро — число частиц в моле,

$\hbar$ — постоянная Планка,

M_i — масса одной частицы i -го вещества,

k — постоянная Больцмана, $k = R/N_0$,

$u_{i\text{внут}}(T)$ — средняя энергия внутренних степеней свободы в одном моле i -го вещества, включая энергию вращения, химических связей, колебаний и др., предполагается монотонно возрастающей функцией T , $S_{i\text{внут}} = \int_0^T \frac{1}{T'} \frac{du_{i\text{внут}}(T')}{dT'} dT'$, $F_{i\text{внут}} = u_{i\text{внут}} - TS_{i\text{внут}}$,

цией T , $S_{i\text{внут}} = \int_0^T \frac{1}{T'} \frac{du_{i\text{внут}}(T')}{dT'} dT'$, $F_{i\text{внут}} = u_{i\text{внут}} - TS_{i\text{внут}}$,

$a_i = \exp m^i$ — так называемая активность i -го вещества.

Поясним приведенное выражение для V_{Qi} . Средняя энергия поступательного движения одной частицы согласно (2.89) есть $3kT/2$. Соответствующее среднеквадратичное значение импульса $\sqrt{\langle p^2 \rangle} = \sqrt{3kTM_i}$. С ним связана длина волны де-Бройля $\lambda_i = \hbar/\sqrt{\langle p^2 \rangle} = \hbar/\sqrt{3kTM_i}$. Квантовый объем на одну частицу i -го вещества с точностью до множителя $(6\pi)^{3/2}$ совпадает с кубом этой длины волны: $V_{Qi}/N_0 (6\pi)^{3/2} \lambda_i^3$.

Необходимое условие применимости (2.89) — (2.94) состоит в малости величин $c_i V_{Qi}$: $c_i V_{Qi} \ll 1$ для всех i .

В силу аддитивности внутренней энергии (2.86), (2.89) при заданном составе N температура однозначно связана с U и из (2.90) получаем

$$P = T \frac{\partial S(N, U, V)}{\partial V} = T \frac{\partial S(N, T, V)}{\partial V} = RT \sum_i c_i = \frac{RT}{V} \sum_i N_i \quad (2.95)$$

— уравнение состояния идеального газа.

Значение μ_i при единичной концентрации $c_i = 1$ называют *стандартным химическим потенциалом*. Для системы, энтропия которой может быть найдена по формуле Сакура — Тетроде (2.90), стандартный химический потенциал является функцией только температуры и постоянных, характеризующих частицы данного вещества.

Можно попытаться использовать формулу Сакура — Тетроде и для отыскания энтропии неидеальных газов по известным функциям $P(N, T, V)$, $U(N, T, V)$, заданным при $0 < T_1 \leq T \leq T_2$, $V \geq V_1 > 0$ и N из некоторой области. Для этого необходимо, чтобы при $V \rightarrow \infty$ функции $P(N, T, V)$ и $U(N, T, V)$ удовлетворяли (2.86), (2.87): существовали пределы

$$\begin{aligned} \lim_{V \rightarrow \infty} U(N, T, V) &= U(N, T) = \sum_i N_i u_i(T), \\ \lim_{V \rightarrow \infty} \left[P(N, T, V) V \left(RT \sum_i N_i \right) \right] &= 1. \end{aligned} \quad (2.96)$$

В качестве основных используются координаты N, T, V , поэтому удобнее сначала вычислить $F(N, T, V)$, а потом найти энтропию $S = (U - F)/T$. Рассмотрим изотермическое расширение при $N = \text{const}$. Используем равенство $P = -\partial F(N, T, V)/\partial V$. Получим

$$F(N, T, V) = \lim_{V_0 \rightarrow \infty} \left[\int_{V_0}^V P(N, T, V') dV' + F_{\text{ид}}(N, T, V_0) \right], \quad (2.97)$$

где $F_{\text{ид}}(N, T, V)$ вычисляется по формуле (2.91) с $u_i(T)$, определенными из предела U (2.96), $u_{i \text{ ввут}} = u_i - 3RT/2$.

Если исходно задана какая-то характеристическая функция в своих естественных переменных, то термодинамические величины для каждого набора значений этих переменных можно найти. Все выполняемые при этом операции локальны — для поиска значения величины в данной точке требуется знать значения исходной характеристической функции только в сколь угодно малой ее окрестности (см. табл. 2.2). Иное дело, если заданы некоторые величины не в своих переменных — тогда без нелокальных операций, например интегрирования, и дополнительных условий не обойтись. Основные предположения об идеальности (2.86), (2.87) наложены на функции $U(N, T, V)$, $P(N, T, V)$. Далее будет получен общий вид энтропии $S(N, T, V)$, согласованный с этими предположениями.

Предварительно решим такой вопрос: пусть при данном N в области $0 < T_1 \leq T \leq T_2$, $V \geq V_1 > 0$ задана одна из функций $U(N, T, V)$, $S(N, T, V)$, $P(N, T, V)$. Какими при этом могут быть

Т а б л и ц а 2.3.

Нелокальные связи между

Искомая функция	Заданная	
	$U(N, T, V)$	
$U(N, T, V) =$	—	
$S(N, T, V) =$	$S(N, T_0, V) + \int_{T_0}^T \frac{1}{T'} \frac{\partial U(N, T', V)}{\partial T'} dT'$	
$P(N, T, V) =$	$P(N, T_0, V) T/T_0 + \int_{T_0}^T \frac{T}{T'^2} \frac{\partial U(N, T', V)}{\partial V} dT'$	
$F(N, T, V) =$	$F(N, T_0, V) T/T_0 - \int_{T_0}^T \frac{T}{T'^2} U(N, T', V) dT'$	

две оставшиеся? Ответы на три возможных варианта этого вопроса приведены в табл. 2.3. Там же выписаны выражения для возможного вида характеристической функции $F(N, T, V)$. Ее естественные переменные — N, T, V . Выведем для примера один столбец формул из табл. 2.3. Пусть задана функция $U = U(N, T, V)$. Поскольку при $T < T_1$ она не определена, нельзя воспользоваться принципом

Нернста ($S = 0$ при $T = 0$) и формулой $S = \int_0^T (1/T') \times \times (\partial U(N, T', V)/\partial T') dT'$ для поиска энтропии. Энтропию $S(N, T, V)$ однозначно по функции $U(N, T, V)$, заданной в области температур, отделенной от нуля, определить невозможно. При каком-то одном значении $T_0 \in [T_1, T_2]$ можно выбрать функцию $S(N, T_0, V)$ совершенно произвольно, тогда при других $T \in [T_1, T_2]$ она находится однозначно:

$$S(N, T, V) = S(N, T_0, V) + \int_{T_0}^T \frac{1}{T'} \frac{\partial U(N, T', V)}{\partial T'} dT'. \quad (2.98)$$

В соответствии с этим определяется и свободная энергия

$$F(N, T, V) = U(N, T, V) - TS(N, T, V) = \frac{T}{T_0} F(N, T_0, V) +$$

$S(N, T, V)$	$P(N, T, V)$
$U(N, T_0, V) + [T'S(N, T', V)]_{T'=T_0}^T - \int_{T_0}^T S(N, T', V) dT'$	$U(N, T, V_0) + T^2 \int_{V_0}^V \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P(N, T, V')}{T} \right) dV'$
—	$S(N, T, V_0) + \int_{V_0}^V \frac{\partial P(N, T, V')}{\partial T} dV'$
$P(N, T_0, V) + \int_{T_0}^T \frac{\partial S(N, T', V)}{\partial V} dT'$	—
$F(N, T_0, V) - \int_{T_0}^T S(N, T', V) dT'$	$F(N, T, V_0) - \int_{V_0}^V P(N, T, V') dV'$

$$+ U(N, T, V) - \frac{T}{T_0} U(N, T_0, V) - \int_{T_0}^T \frac{T}{T'} \frac{\partial U(N, T', V)}{\partial T'} dT', \quad (2.99)$$

где $F(N, T_0, V) = U(N, T_0, V) - T_0 S(N, T_0, V)$ может задаваться независимо от U . Давление $P(N, T, V)$ ищем как $-\partial F(N, T, V)/\partial V$:

$$P(N, T, V) = \frac{T}{T_0} P(N, T_0, V) - \frac{\partial U(N, T, V)}{\partial V} + \frac{T}{T_0} \frac{\partial U(N, T_0, V)}{\partial V} + \int_{T_0}^T \frac{T}{T'} \frac{\partial^2 U(N, T', V)}{\partial V \partial T'} dT'. \quad (2.100)$$

Используя формулы табл. 2.3, выясним некоторые следствия предположений об идеальности (2.86), (2.87). Если внутренняя энергия аддитивна (2.86), то

$$P(N, T, V) = P(N, T_0, V) T/T_0, \quad (2.101)$$

— давление пропорционально температуре. Если выполнено уравнение состояния идеального газа (2.87), то

$$U(N, T, V) = U(N, T) \quad (2.102)$$

— энергия не зависит от объема.

Если выполнены оба предположения ((2.86), (2.87), то энтропия определяется с точностью до произвольной однородной функции состава первой степени:

$$S(N, T, V) = RS_0(N) + \sum_i N_i \left[-R \ln c_i + \int_{T_0}^T \frac{1}{T'} \frac{du_i(T')}{dT'} dT' \right], \quad (2.103)$$

где $S_0(N)$ ($S_0(\lambda N) = \lambda S_0(N)$) — произвольная однородная функция. Если $S_0(N)$ — линейная функция $S_0(N) = \sum_i \delta_i N_i$, то

$$S(N, T, V) = \sum_i N_i \left[R(\delta_i - \ln c_i) + \int_{T_0}^T \frac{1}{T'} \frac{du_i(T')}{dT'} dT' \right]. \quad (2.104)$$

Из выражения для энтропии (2.103) может быть получен общий вид зависимости химического потенциала от c_i , T , согласованный с предположениями об идеальности (2.86), (2.87):

$$\mu_x^i = RT(\ln c_i + 1 - \partial S_0(N)/\partial N_i) + F_i(T), \quad (2.105)$$

где
$$F_i(T) = u_i(T) - \int_{T_0}^T \frac{T}{T'} \frac{du_i(T')}{dT'} dT'.$$

Если $S_0(N)$ — линейная функция: $S_0(N) = \sum_i \delta_i N_i$, то

$$\begin{aligned} \mu_x^i &= RT(\ln c_i + 1 - \delta_i) + F_i(T), \\ m^i &= \ln c_i + 1 - \delta_i + F_i(T)/RT, \\ a_i &= \exp m^i = c_i \exp(1 - \delta_i + F_i(T)/RT). \end{aligned} \quad (2.106)$$

Именно в этом случае термодинамическая функция скорости — функция Марселена — де Донде (2.29) — соответствует закону действия масс.

Энтропия определена формулой (2.103) с точностью до произвольной однородной функции состава $S_0(N)$. Обычно предполагают S_0 линейной функцией и получают более привычную формулу (2.104). Подчеркнем, однако, что линейность $S_0(N)$ не вытекает из исходных предположений об идеальности (2.86), (2.87). Можно дополнительно предположить, что при $V \rightarrow \infty$, $N = \text{const}$ с высокой точностью справедливо приближение полностью невзаимодействующих частиц — формула Сакура — Тетроде (2.90). Если при $V \rightarrow \infty$, $N = \text{const}$ разность между энтропией, вычисленной по (2.103), и энтропией, найденной по формуле Сакура — Тетроде (2.90), стремится к нулю, то эти энтропии совпадают и при конечных V и $S_0(N)$ — линейная функция. Следует тем не менее подчеркнуть, что вопрос о линейности S_0 и обоснование такого предельного перехода выходят за рамки феноменологической термодинамики. Строгого рассмотрения этих проблем для систем с неупругими взаимодействиями пока нет.

Найдем термодинамические функции Ляпунова для четырех классических условий и энтропии S (2.103). Чтобы выразить термодинамические функции Ляпунова в их естественных переменных: $G_{UV}(N, U, V)$, $G_{HP}(N, H, P)$, $G_{TV}(N, T, V)$, $G_{TP}(N, T, P)$, необходимо знать зависимости $T(N, U, V)$ и $T(N, H, P)$. Ограничимся линейным приближением для функций $u_i(T)$ в окрестности некоторого $T = T_0$:

$$u_i(T) = u_i(T_0) + (T - T_0)(du_i/dT)_{T=T_0} = u_{i0} + (T - T_0)c_{Vi},$$

$$U = \sum_i N_i (u_{i0} + (T - T_0)c_{Vi}),$$

$$H = \sum_i N_i (u_{i0} + RT_0 + (T - T_0)(c_{Vi} + R)), \quad (2.107)$$

$$T(N, U) = \left[U - \sum_i N_i (u_{i0} - c_{Vi}T_0) \right] / \sum_i N_i c_{Vi},$$

$$T(N, H) = \left[H - \sum_i N_i (u_{i0} - c_{Vi}T_0) \right] / \sum_i N_i (c_{Vi} + R),$$

Обозначим $c_{Vi} + R = c_{Pi}$. Величины c_{Vi} , c_{Pi} — теплоемкости одного моля вещества A_i при постоянном объеме (c_{Vi}) и давлении (c_{Pi}) соответственно. Их связь $c_{Pi} - c_{Vi} = R$ обусловлена уравнением состояния идеального газа.

С учетом выбранного приближения для $u_i(T)$ запишем формулу (2.103):

$$S(N, T, V) = RS_0(N) + R \sum_i N \left[-\ln \frac{N_i}{V} + \frac{c_{Vi}}{R} \ln T \right], \quad (2.108)$$

где $S_0(N)$ — произвольная однородная функция первого порядка. Подставляя в (2.108) выражения $T(N, U)$, $T(N, H)$, $V = (RT/P) \sum_i N_i$, получим набор формул, выражающих S в различных переменных:

$$S(N, U, V) = RS_0(N) + R \sum_i N_i \left[-\ln(N_i/V) + (c_{Vi}/R) \ln \left(\left(U - \sum_j N_j (u_{j0} - c_{Vj}T_0) \right) / \sum_k c_{Vk}N_k \right) \right], \quad (2.109)$$

$$S(N, T, P) = RS_0(N) + R \sum_i N_i \left[-\ln \left(N_i / \sum_j N_j \right) - \ln(P/R) + (c_{Pi}/R) \ln T \right], \quad (2.110)$$

$$S(N, H, P) = RS_0(N) + R \sum_i N_i \left[-\ln \left(N_i / \sum_j N_j \right) - \ln(P/R) + c_{Pi}/R \ln \left(\left(H - \sum_j N_j (u_{j0} - c_{Vj}T_0) \right) / \sum_k c_{Pk}N_k \right) \right]. \quad (2.111)$$

И наконец, получаем явный вид термодинамических функций Ляпунова при четырех классических условиях:

$$G_{UV} = -S/R = -S_0(N) + \sum_i N_i \left[\ln(N_i/V) - (c_{Vi}/R) \ln \left((U - \sum_j N_j(u_{j0} - c_{Vj}T_0)) / \sum_k c_{Vk}N_k \right) \right], \quad (2.112)$$

$$G_{HP} = -S/R = -S_0(N) + \sum_i N_i \left[\ln \left(N_i / \sum_j N_j \right) + \ln(P/R) - (c_{Pi}/R) \ln \left((H - \sum_j N_j(u_{0j} - c_{Vj}T_0)) / \sum_k c_{Pk}N_k \right) \right], \quad (2.113)$$

$$G_{TV} = (U - TS)/RT = -S_0(N) + \sum_i N_i [\ln(N_i/V) - (c_{Vi}/R) \ln T + (u_{i0} + c_{Vi}(T - T_0))/RT], \quad (2.114)$$

$$G_{TP} = (H - TS)/RT = -S_0(N) + \sum_i N_i [\ln(N_i/V) + \ln(P/R) - (c_{Pi}/R) \ln T + (u_{i0} + RT_0 + c_{Pi}(T - T_0))/RT]. \quad (2.115)$$

Функции $m^i(N, \text{const})$ определяются как частные производные; $m^i(N, \text{const}) = \partial G_{..}(N, \text{const}) / \partial N_i$. Здесь точками обозначены пропущенные индексы G , соответствующие данному условию.

Если оставить квадратичные члены в разложении $u_i(T)$ по T , то также можно найти явный вид термодинамических функций Ляпунова для всех классических условий. В общем случае для получения из (2.103) явного вида G_{UV} и G_{HP} нужны функции $T(N, U)$ и $T(N, H)$. Если исходно заданы функции $u_i(T)$, то $T(N, U)$, $T(N, H)$ определяются из уравнений $\sum_i N_i u_i(T) = U$ или $\sum_i N_i (u_i(T) + RT) = H$, которые чаще всего не разрешимы в явном виде. Функции G_{UV} и G_{HP} при этом могут быть построены только приближенно. В таких случаях полезно сначала построить G_{UV} , G_{HP} , а потом определить $m^i(N, \text{const}) = \partial G_{..}(N, \text{const}) / \partial N_i$ и записать уравнения кинетики. Это имеет смысл сделать, чтобы не получить ложных эффектов, например затухающих колебаний при приближении к точке детального равновесия, в которой скорости всех стадий равны нулю.

Функции G_{TV} , G_{TP} по известным зависимостям $U(N, T)$, $P(c, T) = TP_0(c)$ строятся всегда в явном виде с использованием квадратур. Их можно определить по этим зависимостям с точностью до произвольной однородной функции состава первой степени. Обычно произвольная функция $S_0(N)$ предполагается линейной.

Часто вместо термодинамических функций Ляпунова G_{TV} , G_{TP} используют другие, которые отличаются от них при заданной температуре T^* только на сохраняющую свое значение в ходе реакции линейную функцию. Пусть (c^*, T^*) — точка равновесия, все $c_i^* > 0$. Это означает, что вектор m^* с компонентами $m^i(c^*, T^*)$ является балансным — скалярное произведение (m^*, N) сохраняется при изменении состава в ходе реакции. Следовательно, псевдопотенциалы $\mu_i^P(c, T) = m^i(c, T) - m^i(c^*, T^*)$ термодинамически допустимы (2.31), (2.32) и уравнения кинетики можно переписать в форме (2.33) с этими псевдопотенциалами. Положим $G_{..}^* = G_{..} - (m^*, N)$.

Если произвольная функция $S_0(N)$ в (2.114), (2.115) линейна, то при данной температуре T^*

$$G_{TV}^*(N, T^*, V) = \sum_i N_i [\ln(N_i/N_i^*) - 1] \quad (2.114')$$

$$G_{TP}^*(N, T^*, P^*) = \sum_i N_i \left[\ln(N_i/N_i^*) - \ln\left(\sum_j N_j \middle| \sum_k N_k^*\right) \right], \quad (2.115')$$

где $N_i^* = c_i^* V^*$ — равновесные значения состава при данном T^* , $P^* = RT^* \sum_i c_i^*$ — давление в равновесии, V^* — объем в равновесии, для G_{TV} , разумеется, $V^* = V = \text{const}$.

Заметим, что $\partial G_{TV}^*(N, T^*, V)/\partial N_i = \partial G_{TP}^*(N, T^*, P^*)/\partial N_i = \ln(c_i/c_i^*)$.

При необходимости учитывать процессы теплообмена как внутри системы, так и между системой и равновесным окружением это можно сделать, включая в список «веществ» энергетические компоненты A_{U_i} и рассматривая стехиометрические уравнения, содержащие энергетические слагаемые.

2.5. ЛИНЕЙНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

Продолжим изучение гомогенной химической системы. Всюду в этом разделе предполагается постадийное согласование кинетики с термодинамикой. Его можно рассматривать как следствие микрообратимости. Принят кинетический закон (2.29). Исследуется окрестность положительной точки равновесия, в которой все $w_s = 0$. В силу принятых предположений равновесие детально — в нем все скорости стадий равны нулю.

Пусть заданы:

- а) список веществ $A_1, \dots, A_n$;
- б) механизм реакции — список стехиометрических уравнений элементарных стадий;
- в) набор безразмерных псевдопотенциалов $m^i(c, T)$ — функций концентраций и температуры;
- г) условия протекания реакции, в силу которых c, T можно выразить через N и постоянные.

Предполагаем существование такой термодинамической функции Ляпунова G , что $m^i = \partial G/\partial N_i$ при заданных условиях.

Используем эти данные для исследования линейного приближения уравнений кинетики вблизи положительной точки равновесия, в которой для всех стадий выполнено условие равновесия $(\gamma_s, m(c^*, T^*)) = 0$. Выразим m^i через N и постоянные $m^i = m^i(N, \text{const})$, где const обозначен набор величин, постоянных в ходе реакции при данных условиях. Для изолированных изохорических систем, например, следует получить выражение $m^i(N, U, V)$.

Обозначим положительную точку равновесия N^* . В этой точке

$$\sum_i \gamma_{si} m^i(N^*, \text{const}) = 0 \quad (2.116)$$

для всех s .

При фиксированных значениях постоянных уравнения кинетики представляют собой систему автономных дифференциальных уравнений

$$\dot{N} = V \sum_s \gamma_s \varphi_s(N, \text{const}) \left[\exp \sum_i \alpha_{si} m^i - \exp \sum_i \beta_{si} m^i \right], \quad (2.117)$$

$$m^i = m^i(N, \text{const}) = \partial G(N, \text{const}) / \partial N_i.$$

Запишем линейное приближение для (2.117) вблизи точки N^*

$$\begin{aligned} d(N - N^*)/dt = & -V^* \sum_s \gamma_s \varphi_s^* \left[\exp \sum_i \alpha_{si} m^{i*} \right] \times \\ & \times \sum_{i,j} \gamma_{si} (\partial m^i / \partial N_j)_{N=N^*} (N_j - N_j^*), \end{aligned} \quad (2.118)$$

где $V^* = V(N^*, \text{const})$, $\varphi_s^* = \varphi_s(N^*, \text{const})$, $m^{i*} = m^i(N^*, \text{const})$.

В формулу (2.118) входит выражение

$$\sum_{i,j} \gamma_{si} (\partial m^i(N, \text{const}) / \partial N_j)_{N=N^*} (N_j - N_j^*). \quad (2.119)$$

Обозначим $(M)_{ij} = (\partial m^i(N, \text{const}) / \partial N_j)_{N=N^*}$, для любых n -мерных векторов x, y положим

$$\langle x | y \rangle = \sum_{i,j} x_i (M_{ij}) y_j = (x, My), \quad (2.120)$$

где $(,)$ обозначено обычное скалярное произведение: $(x, y) = \sum_i x_i y_i$.

С помощью (2.120) можно записать выражение (2.119) как $\langle \gamma_s | N - N^* \rangle$.

Введем еще одно обозначение:

$$\begin{aligned} w_s^* = w_s^+(N^*, \text{const}) = w_s^-(N^*, \text{const}) = & \varphi_s(N^*, \text{const}) \exp \sum_i \alpha_{si} m^i(N^*, \\ & \text{const}) = \varphi_s(N^*, \text{const}) \exp \sum_i \beta_{si} m^i(N^*, \text{const}). \end{aligned} \quad (2.121)$$

Если $w_s^\pm$ придается смысл скоростей прямой и обратной реакции, то w_s^* — равновесный поток, равный скоростям как прямой, так и обратной реакции в точке детального равновесия.

В обозначениях (2.120), (2.121) линейное приближение (2.118) для уравнений кинетики (2.117) можно переписать в виде

$$\frac{d(N - N^*)}{dt} = -V^* \sum_s w_s^* \gamma_s \langle \gamma_s | N - N^* \rangle. \quad (2.122)$$

Коэффициенты в (2.122) имеют простой смысл: $V^* = V(N^*, \text{const})$ — равновесный объем системы при $N = N^*$ и данных значениях постоянных величин, $w_s^* = w_s^+(N^*, \text{const}) = w_s^-(N^*, \text{const})$

может интерпретироваться как равновесный поток. Равновесные потоки (их линейные комбинации) измеряются, в частности, в экспериментах по изотопному обмену.

Часто предполагают, что реальное разделение w_s на скорости прямой и обратной реакций соответствует (2.30). В частности, так поступают при использовании закона действия масс. Еще раз подчеркнем, что с точки зрения термодинамики это всего лишь гипотеза, которая должна быть обоснована на другом — микроскопическом уровне.

Представление (2.122) линейного приближения для уравнений химической кинетики вблизи положительной точки детального равновесия N^* удобно для качественного исследования.

Заметим, что согласно уравнениям кинетики (2.117) любое изменение вектора состава N в ходе реакции есть линейная комбинация векторов γ_s :

$$N(t_2) = N(t_1) + \sum_s \gamma_s \int_{t_1}^{t_2} V(t) w_s(c(t), T(t)) dt. \quad (2.123)$$

Естественно, это верно и для системы линейного приближения (2.122). Обозначим L линейную оболочку векторов γ_s — совокупность всех линейных комбинаций этих векторов, $\dim L < n$, так как существуют линейные законы сохранения. Размерность L есть ранг системы векторов γ_s . Свойства системы (2.122) определяются свойствами квадратичной формы $\langle x | x \rangle$ на L . Если эта квадратичная форма положительно определена ($\langle x | x \rangle > 0$ для любого $x \in L$, $x \neq 0$), то точка N^* на инвариантном линейном многообразии $L + N^*$ является устойчивым узлом: собственные числа ограничения на L матрицы коэффициентов (2.122) действительны и отрицательны, существует такая окрестность точки N^* в $L + N^*$, что любое решение $N(t)$ уравнений (2.117) с начальными условиями $N(0)$ из этой окрестности стремится к N^* при $t \rightarrow \infty$, а приближение к равновесию происходит без затухающих колебаний. Докажем это. Обозначим K матрицу коэффициентов (2.122). Удобно записать K в бра-кет обозначениях:

$$K = -V^* \sum_s w_s^* |\gamma_s\rangle \langle \gamma_s|. \quad (2.124)$$

Здесь K представлена как сумма матриц $|\gamma_s\rangle \langle \gamma_s|$ с отрицательными коэффициентами — $V^* w_s^*$. Действие матрицы $|\gamma_s\rangle \langle \gamma_s|$ на вектор x по определению состоит в следующем:

$$|\gamma_s\rangle \langle \gamma_s | x = \gamma_s \langle \gamma_s | x \rangle. \quad (2.125)$$

Дальнейшая последовательность простых рассуждений доказывает сформулированные свойства матрицы K .

А. Подпространство L K -инвариантно. Действительно, любой вектор $x \in L$ представляется в виде линейной комбинации γ_s : $x = \sum_s x_s \gamma_s$,

$$Kx = \sum_s x_s K \gamma_s = -V^* \sum_{s,s'} w_{s'}^* \gamma_{s'} x_s \langle \gamma_{s'} | \gamma_s \rangle. \quad (2.126)$$

Как видно из (2.126), Kx — также линейная комбинация γ_s .

Б. Матрица K самосопряжена относительно билинейной формы $\langle x|y \rangle$, т. е. $\langle Kx|y \rangle = \langle x|Ky \rangle$ для любых x, y . Достаточно проверить самосопряженность одного слагаемого из (2.124):

$$\langle (|\gamma_s\rangle\langle\gamma_s|)x|y \rangle = \langle x|\gamma_s\rangle\langle\gamma_s|y \rangle = \langle x|(|\gamma_s\rangle\langle\gamma_s|)y \rangle. \quad (2.127)$$

Здесь мы использовали симметричность билинейной формы $\langle x|y \rangle$: $\langle x|y \rangle = \langle y|x \rangle$, вытекающую из симметричности матрицы $\partial t^i/\partial N_j = = \partial^2 G/\partial N_i \partial N_j$ — безразмерные псевдопотенциалы суть производные термодинамической функции Ляпунова.

В. Если $\langle x|x \rangle$ — положительно определенная на L квадратичная форма, то собственные значения ограничения K на L действительны — это следует из K -инвариантности L , самосопряженности K относительно билинейной формы $\langle x|y \rangle$ и хорошо известной теоремы линейной алгебры о собственных значениях самосопряженных операторов.

Г. Если $\langle x|x \rangle$ — положительно определенная на L квадратичная форма, то ограничение матрицы K на L отрицательно определено — все его собственные значения отрицательны. Для доказательства этого достаточно показать, что $\langle x|Kx \rangle < 0$ для любого $x \in L$, $x \neq 0$:

$$\langle x|Kx \rangle = -V^* \sum_s w_s^* \langle x|\gamma_s \rangle^2 \leq 0. \quad (2.128)$$

Если $x \in L$, $x \neq 0$, то хотя бы для одного s $\langle x|\gamma_s \rangle \neq 0$, так как форма $\langle x|x \rangle$ невырождена на L , а векторы γ_s порождают L . Следовательно, $\langle x|Kx \rangle < 0$ и ограничение матрицы K на L отрицательно определено.

Квадратичная форма $\langle N - N^*|N - N^* \rangle$ является функцией Ляпунова для уравнений линейного приближения (2.122): по (2.128)

$$d\langle N - N^*|N - N^* \rangle/dt = \langle N - N^*|K(N - N^*) \rangle \leq 0. \quad (2.129)$$

Это не удивительно: $\langle N - N^*|N - N^* \rangle/2$ — квадратичное приближение термодинамической функции Ляпунова в окрестности точки N^* .

В качестве примера использования удобной формы записи (2.122), (2.124) линейного приближения для уравнений химической кинетики приведем формулы, связывающие релаксационный спектр (спектр матрицы K) с равновесными потоками (набором величин w_s^*). Первая формула следует из определения следа матрицы и того, что

$$\text{sp}(a|\gamma\rangle\langle\gamma'|) = a\langle\gamma|\gamma'\rangle. \quad (2.130)$$

Обозначим $\chi_1, \dots, \chi_l$ ненулевые собственные числа матрицы K . Их число l с учетом кратности равно $\dim L < n$, так как существуют линейные законы сохранения — балансные соотношения. Пусть k — натуральное число, $k \leq l$. Сумма k -х степеней χ_i есть след K^k :

$$\begin{aligned} \sum_i \chi_i^k &= \text{sp} K^k = (-V^*)^k \sum_{s_1, \dots, s_k} w_{s_1}^* \dots w_{s_k}^* \text{sp} [|\gamma_{s_1}\rangle\langle\gamma_{s_1}| \gamma_{s_2}\rangle \dots \\ &\dots \langle\gamma_{s_{k-1}}|\gamma_{s_k}\rangle\langle\gamma_{s_k}|] = (-V^*)^k \sum_{s_1, \dots, s_k} w_{s_1}^* \dots w_{s_k}^* \langle\gamma_{s_1}|\gamma_{s_2}\rangle \times \\ &\times \langle\gamma_{s_2}|\gamma_{s_3}\rangle \dots \langle\gamma_{s_k}|\gamma_{s_1}\rangle. \end{aligned} \quad (2.131)$$

Здесь суммирование производится по всем наборам $s_1, \dots, s_k$, их σ^k , если σ — число стадий.

Вторая формула более интересна и несколько сложнее для доказательства, она связывает коэффициенты характеристического многочлена K с однородными многочленами от равновесных потоков. Характеристический многочлен $K|_L$ ограничения K на L имеет вид $p(\chi) = (\chi - \chi_1) \dots (\chi - \chi_l)$. Коэффициент при χ^{l-k} для него равен

$$(-1)^k \sum_{1 \leq i_1 < \dots < i_k \leq l} \chi_{i_1} \dots \chi_{i_k} = \sum_{s_1 < \dots < s_k} V^* w_{s_1}^* \dots w_{s_k}^* \text{Gr}(\gamma_{s_1}, \dots, \gamma_{s_k}), \quad (2.132)$$

где $\text{Gr}(\gamma_{s_1}, \dots, \gamma_{s_k})$ — определитель Грама:

$$\text{Gr}(\gamma_{s_1}, \dots, \gamma_{s_k}) = \det(g_{ij}), \quad g_{ij} = \langle \gamma_{s_i} | \gamma_{s_j} \rangle.$$

Суммирование в (2.132) проводится по всем наборам $s_1 < s_2 < \dots < s_k$. Их число равно C_σ^k , если σ — число стадий.

Докажем (2.132). Предположим сначала, что квадратичная форма $\langle | \rangle$ положительно определена в L . Будем проводить доказательство индукцией по числу стадий. Пусть для числа стадий $\sigma - 1$ формула (2.132) справедлива (при $\sigma = 1$ ее справедливость очевидна: $\chi = a \langle \gamma | \gamma \rangle$ для $K = a | \gamma \rangle \langle \gamma |$). Обозначим $L_\perp$ ортогональное дополнение к γ_1 в L относительно скалярного произведения $\langle | \rangle$: $\langle \gamma_1 | L_\perp \rangle = 0$. Положим $K = - \sum_{s=1}^{\sigma} V^* w_s^* | \gamma_s \rangle \langle \gamma_s |$. Выберем в L базис $e_1, \dots, e_l$, ортонормированный относительно скалярного произведения $\langle | \rangle$ и такой, что $e_1 = \gamma_1 / \sqrt{\langle \gamma_1 | \gamma_1 \rangle}$. Представим матрицу $K|_L$ в этом базисе:

$$K|_L = \left[\begin{array}{c|c} \frac{-V^* w_1^* \langle \gamma_1 | \gamma_1 \rangle + \langle e_1 | K_1 e_1 \rangle}{\langle e_2 | K_1 e_1 \rangle} & \langle e_1 | K_1 e_2 \rangle \dots \\ \vdots & K'_1 \end{array} \right], \quad (2.133)$$

где $K_1 = -V^* \sum_{s=2}^{\sigma} w_s^* | \gamma_s \rangle \langle \gamma_s |$, K'_1 — ограничение на $L_\perp$ матрицы $K_1 - |e_1 \rangle \langle e_1| K_1$,

$$K'_1 = -V^* \sum_{s=2}^{\sigma} w_s^* \left| \gamma_s - \gamma_1 \frac{\langle \gamma_s | \gamma_1 \rangle}{\langle \gamma_1 | \gamma_1 \rangle} \right\rangle \left\langle \gamma_s - \gamma_1 \frac{\langle \gamma_s | \gamma_1 \rangle}{\langle \gamma_1 | \gamma_1 \rangle} \right|.$$

Выразим характеристический многочлен $p(\chi)$ матрицы $K|_L$ через характеристические многочлены $p_1(\chi)$, $p'_1(\chi)$ матриц $K_1|_L$ и K'_1 , для которых формула (2.132) уже справедлива по предположению индукции: из (2.133) получаем

$$|p(\chi) = |\det(K|_L - \chi \cdot 1)| = |p_1(\chi) - V^* w_1^* \langle \gamma_1 | \gamma_1 \rangle p'_1(\chi)|. \quad (2.134)$$

Коэффициент при χ^{l-k} в $p(\chi)$ согласно (2.132), (2.134) и предположению индукции равен

$$\sum_{1 \leq s_1 < \dots < s_k} V^{*k} w_{s_1}^* \dots w_{s_k}^* \text{Gr}(\gamma_{s_1}, \dots, \gamma_{s_k}) + \\ + V^* w_1^* \langle \gamma_1 | \gamma_1 \rangle \sum_{1 \leq s_1 < \dots < s_{k-1}} V^{*k-1} w_{s_1}^* \dots w_{s_{k-1}}^* \text{Gr}(\gamma'_{s_1}, \dots, \gamma'_{s_{k-1}}), \quad (2.135)$$

где $\gamma'_s = \gamma_s - \gamma_1 \langle \gamma_s | \gamma_1 \rangle / \langle \gamma_1 | \gamma_1 \rangle$, $\langle \gamma'_i | \gamma'_j \rangle = \langle \gamma_i | \gamma_j \rangle - \langle \gamma_1 | \gamma_i \rangle \langle \gamma_1 | \gamma_j \rangle / \langle \gamma_1 | \gamma_1 \rangle$. Покажем, что $\text{Gr}(\gamma_1, \gamma_{s_1}, \dots, \gamma_{s_{k-1}}) = \text{Gr}(\gamma'_{s_1}, \dots, \gamma'_{s_{k-1}})$.

Запишем

$$\text{Gr}(\gamma_1, \gamma_{s_1}, \dots, \gamma_{s_{k-1}}) = \left| \begin{array}{c|c} \langle \gamma_1 | \gamma_1 \rangle & \langle \gamma_{s_1} | \gamma_1 \rangle \dots \\ \hline \langle \gamma_1 | \gamma_{s_1} \rangle & \\ \vdots & \langle \gamma_{s_i} | \gamma_{s_j} \rangle \end{array} \right|. \quad (2.136)$$

Умножим для каждого $i = 1, \dots, k-1$ первый столбец в (2.136) на $\langle \gamma_1 | \gamma_{s_i} \rangle / \langle \gamma_1 | \gamma_1 \rangle$ и вычтем это произведение из $i+1$ -го столбца. Разложив после этого определитель по первой строке, получим требуемое соотношение.

Таким образом, формула (2.132) верна для положительно определенной на L формы $\langle | \rangle$. Правая и левая части (2.132) — многочлены от коэффициентов билинейной формы $\langle | \rangle$. Поскольку положительно определенные формы образуют непустое открытое подмножество пространства симметричных билинейных форм, равенство многочленов, доказанное для точек открытого множества, переносится на все пространство симметричных билинейных форм — оно верно вне зависимости от знакоопределенности $\langle | \rangle$.

Заметим, что характеристический многочлен K отличается от характеристического многочлена $K|_L$ только множителем χ^{n-i} .

Все построения использовали только кинетический закон (2.29) и детальность равновесия, поэтому они легко переносятся и на неклассические условия.

2.6. ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ

Для краткости сохраняем предположение гомогенности. Это не принципиально — рассмотрение гетерогенных систем может быть проведено аналогично.

Говорят, что кинетика химической системы *подчиняется закону действия масс*, если скорость каждой элементарной реакции w , определяется по ее стехиометрическому уравнению (2.41) как

$$w_r = k_r(T) \prod_{i=1}^n c_i^{\alpha_{ri}}, \quad k_r(T) \geq 0. \quad (2.137)$$

В таком случае систему называют *кинетически идеальной*.

Иногда закон действия масс трактуют шире, отождествляя его следующим выражением для скорости реакции:

$$w_r = k_r(T) \prod_{i=1}^n a_i^{\alpha_{ri}}, \quad (2.138)$$

где a_i — активность: $a_i = \exp m^i = \exp(\mu_x^i/RT) = \exp(-R^{-1} \partial S(N, U, V)/\partial N_i)$.

Термин «закон действия масс» будем употреблять в узком смысле (2.137) и применять сокращение ЗДМ. Широко используется также название «закон действующих масс».

Если для изучаемой химической системы

$$m^i(c, T) = -R^{-1} \partial S(N, U, V)/\partial N_i = \mu_x^i/RT = \ln c_i + m_0^i(T), \quad (2.139)$$

то закон действия масс (2.137) является вариантом общего кинетического закона (2.42 — Б).

Пусть задан механизм реакции и известны функции $m^i(c, T)$, имеющие вид (2.139). Предположим, что кинетика идеальна — функции скорости элементарных реакций удовлетворяют ЗДМ (2.137). Исследуем вопрос: какие ограничения следует наложить на «константы» скорости $k_r(T)$, чтобы кинетика была согласована с термодинамикой? Выпишем семейство достаточных условий в порядке усиления требований, предъявляемых к совокупности констант.

Представим скорость реакции w_r (2.137) в форме (2.42):

$$w_r = k_r(T) \prod_{i=1}^n c_i^{\alpha_{ri}} = \varphi_r(T) \exp \sum_i \alpha_{ri} m^i, \quad (2.140)$$

где $\varphi_r(T) = k_r(T) \exp(-\sum_i \alpha_{ri} m_0^i(T))$, $m^i(c, T) = \ln c_i + m_0^i(T)$

согласно (2.139).

Необходимым и достаточным условием согласования с термодинамикой является неотрицательность производства энтропии:

$$\begin{aligned} \sum_{i,r} w_r \gamma_{ri} \partial S_i / \partial N_i &\geq 0, \quad \sum_{i,r} w_r \gamma_{ri} m^i \leq 0, \\ \sum_{i,r} m^i \gamma_{ir} \varphi_r \exp \sum_j \alpha_{rj} m^j &\leq 0, \end{aligned} \quad (2.141)$$

где $\gamma_{ri} = \beta_{ri} - \alpha_{ri}$. Заметим, что при данной температуре T множество всех возможных значений вектора безразмерных псевдопотенциалов m есть согласно (2.139) все n -мерное пространство R^n . Пусть q — число элементарных реакций. Рассмотрим q -мерное пространство R^q с выделенным базисом. Векторы R^q будем обозначать φ , координаты φ в выделенном базисе — φ_r ($r=1, \dots, q$). Следующее множество $K \subset R^q$ определяется механизмом реакции: $\varphi \in K$ тогда и только тогда, когда все $\varphi_r \geq 0$ и для любого n -мерного вектора m с координатами m^i

$$\sum_r \varphi_r (\gamma_r, m) \exp(\alpha_r, m) \leq 0, \quad (2.142)$$

где (γ_r, m) и (α_r, m) — скалярные произведения:

$$(\gamma_r, m) = \sum_i \gamma_{ri} m^i, (\alpha_r, m) = \sum_i \alpha_{ri} m^i.$$

Множество K задается системой линейных неравенств (2.142), вообще говоря, бесконечной. Каждому n -мерному вектору m соответствует одно неравенство. Фундаментальное значение K для химической кинетики связано с тем, что принадлежность при любом T вектора $\varphi(T)$ с координатами

$$\varphi_r(T) = k_r(T) \exp \left(- \sum_i \alpha_{ri} m_0^i(T) \right) \quad (2.143)$$

множеству K есть необходимое и достаточное условие согласования кинетики ЗДМ (2.137) с термодинамикой.

Заметим, что при построении K не использовался специальный вид m^i (2.139). Важно только, чтобы коэффициент в (2.140) был однозначной функцией температуры: $\varphi_r(c, T) = \varphi_r(T)$. Таким образом, множество K сохраняет свое значение и для общего кинетического закона (2.42 — Б). Подчеркнем, что K определяется механизмом реакции и выбором в кинетическом законе (2.42) экспоненты от (α_r, m) , а не какой-нибудь другой функции одного переменного (α_r, m) .

Принадлежность вектора $\varphi_r(T)$ ($r = 1, \dots, q$) (2.143) множеству K — необходимое и достаточное условие согласованности кинетики ЗДМ и термодинамики. Следующее условие — неравенство согласования (2.23) — только достаточно:

$$\sum_r \varphi_r(T) \exp(\alpha_r, m) \geq \sum_r \varphi_r(T) \exp(\beta_r, m) \quad (2.144)$$

для всех векторов $m \in R^n$. Здесь $\varphi_r(T)$ определено также в соответствии с (2.143).

Неравенства (2.144), дополненные условиями неотрицательности $\varphi_r \geq 0$, определяют множество векторов $\varphi \in R^q$ с координатами φ_r . Обозначим его K_1 . Очевидно, $K_1 \subset K$. Принадлежность $\varphi(T)$ при каждом T множеству K_1 достаточна для согласования кинетики ЗДМ с термодинамикой. Построение K_1 может быть несколько проще, чем K , но все же требует исследования бесконечной системы неравенств (2.144). Еще более усиливая ограничения, получим конечные системы линейных уравнений. Предварительно введем новые обозначения. Рассмотрим семейство из $2q$ n -мерных векторов $\alpha_1, \dots, \alpha_q, \beta_1, \dots, \beta_q$. Векторы α_r, β_r составлены из стехиометрических коэффициентов r -й элементарной реакции α_{ri}, β_{ri} соответственно. Часто среди этих $2q$ векторов есть одинаковые. Пусть число различных векторов в семействе $\alpha_1, \dots, \alpha_q, \beta_1, \dots, \beta_q$ равно p . Обозначим эти различные векторы $x_1, \dots, x_p$. Для каждого номера $j = 1, \dots, p$ положим

$$R_{j+} = \{r | \alpha_r = x_j\}, R_{j-} = \{r | \beta_r = x_j\}. \quad (2.145)$$

Неравенство согласования (2.144) можно переписать, используя эти обозначения:

$$\sum_{j=1}^p (\exp(x_j, m)) \left[\sum_{r \in R_{j+}} \varphi_r(T) - \sum_{r \in R_{j-}} \varphi_r(T) \right] \geq 0 \quad (2.146)$$

для всех $m \in R^n$.

Условие сбалансированности (2.24) в этих обозначениях приобретает вид

$$\sum_{j=1}^p (\exp(x_j, m)) \left[\sum_{r \in R_{j+}} \varphi_r(T) - \sum_{r \in R_{j-}} \varphi_r(T) \right] = 0 \quad (2.147)$$

для всех $m \in R^n$.

Для различных векторов x_j набор функций $\exp(x_j, m)$ от $m \in R^n$ линейно независим, поэтому равенство (2.147) эквивалентно конечной системе линейных уравнений

$$\sum_{r \in R_{j+}} \varphi_r(T) - \sum_{r \in R_{j-}} \varphi_r(T) = 0 \quad (j = 1, \dots, p). \quad (2.148)$$

Здесь $\varphi_r(T)$ определено в соответствии с (2.143). При записи условия сбалансированности мы использовали тот факт, что множество возможных значений m (2.139) — все R^n .

Условие сбалансированности (2.148) совместно с очевидными условиями неотрицательности $\varphi_r \geq 0$ определяют множество K_2 , $K_2 \subset K_1 \subset K$.

Заметим, что неотрицательность коэффициентов при всех экспонентах в неравенстве согласования (2.146) влечет условие сбалансированности (2.148). Действительно, у каждой реакции есть один вектор α_r , один вектор β_r , и они различны — в противном случае $\gamma_r = 0$ и реакция не дает вообще никакого вклада в кинетику. Отсюда следует, что для каждого $r = 1, \dots, q$ существует два и только два различных номера j_1, j_2 , обладающих свойством $r \in R_{j_1+}$, $r \in R_{j_2-}$. Следовательно,

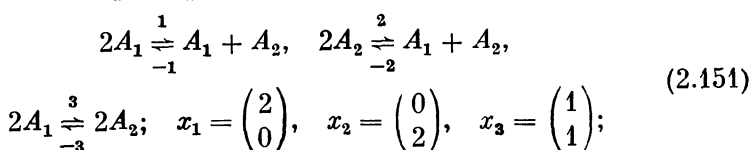
$$\sum_{j=1}^p \left(\sum_{r \in R_{j+}} \varphi_r - \sum_{r \in R_{j-}} \varphi_r \right) \equiv 0 \quad (2.149)$$

для любого набора чисел φ_r . Если для некоторого φ при каждом j выражение в скобках (2.149) неотрицательно, то все эти выражения равны нулю — выполнено условие сбалансированности (2.148). Нетрудно доказать и такое утверждение: если ни для какого x_j ($j = 1, \dots, p$) не существует такого набора неотрицательных чисел λ_k ($1 \leq k \leq p$, $k \neq j$), что

$$\sum_{k \neq j} \lambda_k x_k = x_j, \quad \sum_{k \neq j} \lambda_k = 1, \quad (2.150)$$

то неравенство согласования (2.146) эквивалентно условию сбалансированности (2.148). Отличия между K_1 и K_2 возникают тогда, когда

для некоторого x_j выполнено (2.150). Простейший пример дает механизм реакции с тремя различными x_j :



$R_{1+} = \{1, 3\}$, $R_{1-} = \{-1, -3\}$, $R_{2+} = \{2, -3\}$, $R_{2-} = \{-2, 3\}$, $R_{3+} = \{-1, -2\}$, $R_{3-} = \{1, 2\}$. Здесь мы используем часто применяемый способ нумерации элементарных реакций: взаимно обратные реакции получают противоположные номера. Неравенство согласования для системы (2.151) есть

$$\begin{aligned} (\varphi_1 + \varphi_3 - \varphi_{-1} - \varphi_{-3}) \exp 2m^1 + (\varphi_2 + \varphi_{-3} - \varphi_{-2} - \varphi_3) \exp 2m^2 + \\ + (\varphi_1 + \varphi_{-2} - \varphi_1 - \varphi_2) \exp (m^1 + m^2) \geq 0 \end{aligned} \quad (2.152)$$

при всех m^1, m^2 . Рассматривая поведение правой части (2.152) при $m^2 \rightarrow \infty$, $m^1 = 0$ и при $m^1 \rightarrow \infty$, $m^2 = 0$, убеждаемся, что

$$\begin{aligned} \psi_1 = \varphi_1 + \varphi_3 - \varphi_{-1} - \varphi_{-3} = (\varphi_1 - \varphi_{-1}) + (\varphi_3 - \varphi_{-3}) \geq 0, \\ \psi_2 = \varphi_2 + \varphi_{-3} - \varphi_{-2} - \varphi_3 = (\varphi_2 - \varphi_{-2}) - (\varphi_3 - \varphi_{-3}) \geq 0. \end{aligned} \quad (2.153)$$

Исследуя неравенство

$$\psi_1 \exp 2m^1 + \psi_2 \exp 2m^2 \geq (\psi_1 + \psi_2) \exp (m^1 + m^2),$$

получаем, что для его выполнения при всех m^1, m^2 необходимо и достаточно равенство неотрицательных чисел ψ_1, ψ_2 : $\psi_1 = \psi_2$,

$$(\varphi_1 - \varphi_{-1}) + 2(\varphi_3 - \varphi_{-3}) = \varphi_2 - \varphi_{-2}. \quad (2.154)$$

Совместно с неравенством (2.153) $(\varphi_1 - \varphi_{-1}) + (\varphi_3 - \varphi_{-3}) \geq 0$ полученное уравнение эквивалентно неравенству согласования.

Условие сбалансированности (2.148) в рассматриваемом примере (2.151) выглядит так:

$$\begin{cases} (\varphi_1 - \varphi_{-1}) + (\varphi_3 - \varphi_{-3}) = 0, \\ (\varphi_2 - \varphi_{-2}) - (\varphi_3 - \varphi_{-3}) = 0. \end{cases} \quad (2.155)$$

Оно означает, что в (2.152) коэффициент при каждой экспоненте равен нулю и, конечно, налагает более сильные ограничения на φ , чем неравенство согласования (2.153), (2.154).

Приведенный пример содержит автокаталитические реакции. При желании получить пример без автокатализа можно рассмотреть, скажем, механизм реакции $A_1 \rightleftharpoons A_2 + A_3$, $A_1 \rightleftharpoons 2A_2$, $A_1 \rightleftharpoons 2A_3$ или любой другой, для которого среди α_r, β_r есть такой вектор x_j , что при некоторых $\lambda_k \geq 0$ ($1 \leq k \leq p$, $k \neq j$) выполнено (2.150).

Наиболее сильным из рассматриваемых условий согласования термодинамики и кинетики является предположение о постадийном согласовании. Пусть реакции объединены попарно — прямая с об-

ратной — и взаимно обратным реакциям присвоен общий номер s (2.25) — номер стадии. Запишем ЗДМ: $w_s = w_s^+ - w_s^-$,

$$\begin{aligned} w_s^+ &= k_s^+(T) \prod_{i=1}^n c_i^{\alpha_{si}} = \varphi_s^+(T) \exp \sum_i \alpha_{si} m_i, \\ w_s^- &= k_s^-(T) \prod_{i=1}^n c_i^{\beta_{si}} = \varphi_s^-(T) \exp \sum_i \beta_{si} m_i, \\ \varphi_s^+ &= k_s^+(T) \exp \left[- \sum_i \alpha_{si} m_0^i(T) \right], \\ \varphi_s^- &= k_s^-(T) \exp \left[- \sum_i \beta_{si} m_0^i(T) \right]. \end{aligned} \quad (2.156)$$

Условие постадийного согласования имеет очень простой вид:

$$\varphi_s^+(T) = \varphi_s^-(T) \quad (2.157)$$

для всех s, T .

Итак, приведены различные условия согласования: от самого общего — неотрицательности производства энтропии (2.141) — до условия постадийного согласования (2.157). Последнее может рассматриваться как следствие микрообратимости. В отсутствие магнитных полей и вращения оно, как правило, выполняется. Условие сбалансированности (2.148) может рассматриваться как следствие применимости марковского микроописания (см. гл. 3). Неотрицательность производства энтропии (2.141) не связана непосредственно ни с какими микроскопическими предположениями. Это условие есть следствие применимости квазиравновесной термодинамики. Неравенство согласования (2.144), (2.146) есть прямое обобщение условия сбалансированности. По своей общности оно занимает промежуточное положение между неотрицательностью производства энтропии (2.141) и условием сбалансированности (2.148).

Особый интерес для приложений представляет такой вопрос: пусть задана кинетика ЗДМ, определены механизм реакции и набор констант скорости; существует ли термодинамика, согласованная с этой кинетикой? Исходная кинетика может иметь далеко не «термодинамическое» происхождение, а относиться, например, к открытым системам или, вообще, не к физико-химическим объектам, а к экологическим, экономическим и др. В связи с этим если удастся построить термодинамические величины, согласованные с заданной кинетикой, то говорят о «квазиртермодинамическом» поведении системы. Параметр T далее опускаем. Для его восстановления перед каждым из последующих условий квазиртермодинамического поведения следует поставить «для любого T ».

Механизм реакции (2.41) и набор констант скорости для ЗДМ (2.137) обеспечивают квазиртермодинамическое поведение с безразмерным псевдопотенциалом вида $m^i = \ln c_i + m_0^i$ (2.139), тогда, когда существует такой n -мерный вектор m_0 с координатами m_0^i , что величины

$$\varphi_r = k_r \exp \left(- \sum_i \alpha_{ri} m_0^i \right) = k_r \exp \left(- \langle \alpha_r, m_0 \rangle \right)$$

удовлетворяют неравенству

$$\sum_r (m, \gamma_r) \varphi_r \exp (m, \alpha_r) \leq 0 \quad (2.158)$$

для любого вектора $m \in R^n$. Здесь γ_r — стехиометрический вектор r -й элементарной реакции с координатами $\gamma_{ri} = \beta_{ri} - \alpha_{ri}$. Можно ввести числа $c_i^* = \exp (-m_0^i)$ и записать

$$\begin{aligned} \varphi_r &= k_r \prod_{i=1}^n c_i^{*\alpha_{ri}}, \\ w_r &= \varphi_r \prod_{i=1}^n (c_i/c_i^*)^{\alpha_{ri}}. \end{aligned} \quad (2.159)$$

Все утверждения о существовании m_0 можно рассматривать как высказывания о существовании положительного вектора c^* — «точки равновесия» с заданными свойствами.

Аналогично (2.158) получаем достаточные условия квазитермодинамического поведения, соответствующие неравенству согласования (2.146), условию сбалансированности (2.148), условию постадийного согласования (2.157): существует такой вектор m_0 , что для величин φ_r выполнено соответствующее условие (2.146), (2.148) или (2.157).

Такую точку c^* , что для величин φ_r , соответствующих $m_0^i = -\ln c_i^*$, выполнено условие сбалансированности (2.148), называют комплексно-сбалансированной. Если же выполнено не только условие сбалансированности, но и более сильное равенство (2.157), то c^* — точка детального равновесия. Действительно, скорость любой реакции в точке c^* равна скорости обратной в силу (2.159) и справедливости (2.157).

Существование положительной комплексно-сбалансированной точки и тем более положительной точки детального равновесия — достаточное условие квазитермодинамического поведения. Поиск таких точек и даже только проверка их существования требуют исследования системы нелинейных уравнений и могут быть весьма сложной задачей. Встречаются, однако, ситуации, когда существование комплексно-сбалансированных точек и точек детального равновесия может быть доказано на основании анализа механизма реакции с привлечением только линейной алгебры.

Пусть все реакции обратимы: если $k_s^+ > 0$, то и $k_s^- > 0$. Если семейство стехиометрических векторов $\{\gamma_s\}$ линейно независимо, то всякая неподвижная точка уравнений кинетики есть, очевидно, точка детального равновесия. Существование неподвижной точки в ограниченном балансом многограннике следует сразу из теоремы Брауэра о неподвижной точке. Можно доказать, что в предположении обратимости всегда существует положительная неподвижная точка независимо от ограниченности балансных многогранников. Это доказано В. Н. Орловым.

Так же может быть получен алгебраический критерий существования комплексно-сбалансированных точек. Он доказан Ф. Хорном и М. Фейнбергом. Пусть $x_1, \dots, x_p$ — совокупность всех различных векторов из набора $\alpha_1, \dots, \alpha_q, \beta_1, \dots, \beta_q$. Обозначим A «вектор» с координатами — символами A_i . Скалярное произведение (x_j, A) — формальная сумма $\sum_i x_{ji} A_i$. Эти скалярные произведения

называются *комплексами*. Стехиометрическое уравнение каждой элементарной реакции есть $(x_i, A) \rightarrow (x_j, A)$ для некоторых номеров $i, j \in \{1, \dots, p\}$, $i \neq j$. Если стехиометрическое уравнение r -й реакции есть $(x_i, A) \rightarrow (x_j, A)$, то $\alpha_r = x_i$, $\beta_r = x_j$, $r \in R_{i+} \cap R_{j-}$. Рассмотрим ориентированный граф, вершины которого отождествляются с комплексами. Вершины (x_i, A) , (x_j, A) соединяются ребром, ориентированным от (x_i, A) к (x_j, A) , если константа скорости реакции $(x_i, A) \rightarrow (x_j, A)$ больше нуля. Полученный ориентированный граф называется *графом превращений комплексов*.

Напомним некоторые понятия. Пусть задан ориентированный граф (орграф) с вершинами $y_1, \dots, y_p$. Последовательность вершин $y_{i_1}, \dots, y_{i_l}$ называется *цепью*, если любые две последовательные вершины $y_{i_k}, y_{i_{k+1}}$ соединены ребром неважно какой ориентации. Эта последовательность называется *ориентированной цепью*, если для любого $k = 1, \dots, l-1$ вершины $y_{i_k}, y_{i_{k+1}}$ соединены ребром, ориентированным от y_{i_k} к $y_{i_{k+1}}$. Граф называется *связным*, если для любых двух вершин y, y' существует такая цепь $y_{i_1}, \dots, y_{i_l}$, что $y = y_{i_1}$, $y' = y_{i_l}$. Граф называется *ориентированно связным*, если для любых двух вершин y, y' найдется такая ориентированная цепь $y_{i_1}, \dots, y_{i_l}$, что $y = y_{i_1}$, $y' = y_{i_l}$. Множество вершин Y вместе со всеми ребрами, соединяющими вершины из Y , называется *компонентой графа*, если любые две вершины из Y можно соединить цепью из ребер и никакая вершина из Y не соединена ребром с вершиной, не лежащей в Y . Каждая компонента графа — связный граф.

Алгебраическое условие существования положительной комплексно-сбалансированной точки состоит из двух пунктов.

1. Каждая компонента графа превращений комплексов ориентированно связна.

2. $p - l = z$, где p — число различных комплексов, l — число компонент графа превращений комплексов, z — ранг системы стехиометрических векторов, соответствующих реакциям с ненулевой константой скорости. Величина z совпадает также с разностью числа веществ n и числа независимых линейных законов сохранения (балансов).

Если выполнены оба пункта условия, то у системы существует положительная комплексно-сбалансированная точка. Следовательно, приведенное условие обеспечивает квазитермодинамическое поведение системы.

Построение критериев квазитермодинамического поведения, основанных на механизме реакции, — одна из основных задач формальной кинетики. Еще один такой критерий — отсутствие взаимодействия различных веществ — приведен в разд. 3.5.

Температурная зависимость константы скорости $k_r(T)$ в (2.137) обычно предполагается простой, имеющей вид

$$k_r(T) = k_{r0} T^{\kappa_r} \exp(-E_r/RT), \quad (2.160)$$

где k_{r0} , κ_r , $E_r = \text{const}$.

Ограничимся далее в этом разделе рассмотрением химической кинетики, постадийно согласованной с термодинамикой. Воспользуемся кинетическим законом (2.29) и разделим скорость стадии на термодинамическую функцию скорости и кинетический множитель φ_s :

$$w_s = k_s^+(T) \prod_i c_i^{\alpha_{si}} - k_s^-(T) \prod_i c_i^{\beta_{si}} = \varphi_s(T) \left[\exp \sum_i \alpha_{si} m^i - \exp \sum_i \beta_{si} m^i \right]. \quad (2.161)$$

Если предполагать φ_s функцией только температуры, то для справедливости (2.161) безразмерные псевдопотенциалы $m^i(c, T)$ должны иметь вид (2.139). Выясним, какими должны быть термодинамические функции для того, чтобы обеспечить такую зависимость $m^i(c, T)$. Поскольку исходно $m^i(c, T)$ заданы как функции $c = N/V$ и T , используем определение m^i с помощью характеристических функций для изохорических изотермических условий:

$$m^i(c, T) = \partial G_{TV}(N, T, V) / \partial N_i = (\partial F(N, T, V) / \partial N_i) / RT,$$

где G_{TV} — термодинамическая функция Ляпунова, F — свободная энергия Гельмгольца, $G_{TV} = F/RT$. Из (2.139) и определения m^i получаем

$$G_{TV} = \sum_i N_i [\ln(N_i/V) - 1 + m_0^i(T)] + f(T, V)/RT, \quad (2.162)$$

$$F = RT \sum_i N_i [\ln(N_i/V) - 1 + m_0^i(T)] + f(T, V),$$

где $f(T, V)$ — произвольная функция. С помощью (2.162) определим энтропию:

$$S = -\partial F(N, T, V) / \partial T = -\partial f(T, V) / \partial T - R \sum_i N_i [\ln(N_i/V) - 1 + m_0^i(T) + T dm_0^i(T) / dT]. \quad (2.163)$$

Внутреннюю энергию U найдем как $F + TS$:

$$U = RT^2 \sum_i N_i dm_0^i / dT + f(T, V) - T \partial f(T, V) / \partial T. \quad (2.164)$$

Давление P определено также с точностью до произвольной функции T, V :

$$P = -\partial F(N, T, V) / \partial V = RT \sum_i N_i / V - \partial f(T, V) / \partial V. \quad (2.165)$$

Если список веществ содержит все компоненты системы, то при $N = 0$, конечно, $F(0, T, V) = \text{const}$, $S(0, T, V) = 0$, $U(0, T, V) = \text{const}$, $P(0, T, V) = 0$. Следует, однако, заметить, что в список

веществ обычно не включают химически инертные в данных условиях компоненты смеси. В таком случае $f(T, V)$ — свободная энергия инертных компонентов, количества которых в ходе реакции не изменяются и предполагаются однозначно фиксированными. Физический смысл $m_0^i(T)$ ясен из выражения для внутренней энергии (2.164), см. также (2.93). Введем функции

$$u_i(T) = RT^2 dm_0^i(T)/dT. \quad (2.166)$$

$u_i(T)$ — внутренняя энергия одного моля i -го вещества. Если для функций $u_i(T)$ вблизи некоторого значения $T = T_0$ принято линейное приближение, то

$$u_i(T) = u_{i0} + c_{Vi}(T - T_0),$$

$$m_0^i(T) = \delta_i - (u_{i0} - c_{Vi}T_0)/RT + (c_{Vi}/R) \ln T, \quad (2.167)$$

где $\delta_i = \text{const}$. Константа $u_{i0} - c_{Vi}T_0$ может быть интерпретирована как внутренняя энергия одного моля i -го вещества при абсолютном нуле, какой она была бы в том случае, если бы линейную зависимость $u_i(T)$ можно было продолжить до нуля. Назовем эту величину *эффективной энергией* основного состояния на моль вещества. Если использовать линейное приближение (2.167), то термодинамическую функцию скорости можно представить как

$$\exp \sum_i \alpha_{si} m^i - \exp \sum_i \beta_{si} m^i = T^i \left[\exp \sum_i \alpha_{si} (\delta_i - (u_{i0} - c_{Vi}T_0)/RT) \right] \prod_i c_i^{\alpha_{si}} - T^i \left[\exp \sum_i \beta_{si} (\delta_i - (u_{i0} - c_{Vi}T_0)/RT) \right] \prod_i c_i^{\beta_{si}}. \quad (2.168)$$

В полученное выражение входят суммы эффективных энергий основного состояния, умноженные на стехиометрические коэффициенты. Обозначим их E_{s0}^+ и E_{s0}^- соответственно. Аналогично введем величины c_{Vs}^+ и c_{Vs}^- и δ_s^+ , δ_s^- :

$$E_{s0}^+ = \sum_i \alpha_{si} (u_{i0} - c_{Vi}T_0), \quad E_{s0}^- = \sum_i \beta_{si} (u_{i0} - c_{Vi}T_0),$$

$$c_{Vs}^+ = \sum_i \alpha_{si} c_{Vi}, \quad c_{Vs}^- = \sum_i \beta_{si} c_{Vi}, \quad (2.169)$$

$$\delta_s^+ = \sum_i \alpha_{si} \delta_i, \quad \delta_s^- = \sum_i \beta_{si} \delta_i.$$

В этих обозначениях термодинамическая функция скорости представляется как

$$T^{c_{Vs}^+/R} [\exp(\delta_s^+ - E_{s0}^+/RT)] \prod_i c_i^{\alpha_{si}} - T^{c_{Vs}^-/R} [\exp(\delta_s^- - E_{s0}^-/RT)] \prod_i c_i^{\beta_{si}}. \quad (2.170)$$

Скорость стадии получается из (2.170) умножением на функцию $\varphi_s(T) \geq 0$, с термодинамической точки зрения — произвольную.

Если предполагается, что $\varphi_s(T) = k_s \exp(-E_s/RT)$, $k_s = \text{const}$, то представляется возможным записать стехиометрическое уравнение стадии так, чтобы ее скорость отличалась от термодинамической функции скорости только постоянным множителем. Введем для этого «энергетическую компоненту» A_v и запишем стехиометрическое уравнение стадии в виде

$$\alpha_{s1}A_1 + \dots + \alpha_{sn}A_n + E_s A_v \rightleftharpoons \beta_{s1}A_1 + \dots + \beta_{sn}A_n + E_s A_v. \quad (2.171)$$

«Безразмерный» псевдопотенциал $m_v = -1/RT$, и термодинамическая функция скорости стадии (2.171) есть

$$T^{c_v^+/R} [\exp(\delta_s^+ - (E_s + E_{s0}^+)/RT)] \prod_i c_i^{\alpha_{si}} - T^{c_v^-/R} [\exp(\delta_s^- - (E_s + E_{s0}^-)/RT)] \prod_i c_i^{\beta_{si}}. \quad (2.172)$$

Скорость стадии отличается от (2.172) только постоянным неотрицательным множителем. Величины $E_s + E_{s0}^+$ и $E_s + E_{s0}^-$ называются энергиями активации прямой и обратной реакций соответственно.

Подчеркнем, что все формулы (2.168)–(2.172) относятся к тому случаю, когда применимо линейное приближение для функций $u_i(T)$ (2.167). Скорость стадии с точностью до постоянного неотрицательного множителя определяется выражением (2.172) при дополнительном предположении о виде $\varphi_s(T)$. Если не ограничиваться линейным приближением, то $m_0^i(T)$ можно найти, используя связь этих функций с $u_i(T)$ (2.166). Ближайшее обобщение ЗДМ состоит в рассмотрении кинетических множителей $\varphi_s \geq 0$, зависящих от концентраций: $\varphi_s(c, T)$.

Выражения (2.162)–(2.165) для совместимых с ЗДМ термодинамических функций позволяют утверждать: закон действия масс и указанное ближайшее обобщение этого закона могут применяться для описания реакций в «идеальном газе» химически активных веществ. При этом допускается присутствие в смеси других компонентов, не участвующих в реакции. Назовем их *пассивными*. Соотношения (2.162)–(2.165) записаны для какого-нибудь одного состава этих компонентов. Как f , так и химические потенциалы активных веществ могут быть функциями состава пассивных компонентов, и в этом смысле пассивность весьма условна — она означает только неизменность состава в ходе реакции. Пассивные компоненты не обязательно идеальны, а система в целом может и не быть газом, тем более идеальным.

З а м е ч а н и е. Существует традиция опускать степенные множители $T^{c_s/R}$ в зависимостях констант скорости от температуры. Мотивируют это тем, что обычно они меняются намного медленнее

экспоненциальных $\exp(-E/RT)$. Подчеркнем, однако, что отбрасывание этих множителей может привести к нарушению согласования термодинамики и кинетики, которое должно соблюдаться во всех приближениях.

2.7. ПРИМЕЧАНИЯ И БИБЛИОГРАФИЯ

Существует несколько попыток аксиоматизации химической кинематики (см., например, работу Дж. Уэя [1]). Подход, основанный на рассмотрении псевдопотенциалов, предложен М. Фейнбергом [2]. Наше изложение отличается, в частности, тем, что с самого начала рассматриваются реакции при различных условиях.

Кинетический закон (2.43) является прямым обобщением кинетики Марселена — де Донде [2—5]. Впервые в таком виде он был введен, вероятно, при исследовании каталитических реакций на неоднородных поверхностях [6, 7], а для общего случая — в работах [8—10] и монографии [11].

В некоторых случаях, наряду со «строгими» законами сохранения: элементного состава, заряда и др., возникают и «нестрогие», связанные с тем, что при данных условиях отдельные возможные реакции практически не идут. Это так называемые кинетические законы сохранения [12]. Приведем модельный пример. При комнатной температуре и атмосферном давлении в смеси водорода, кислорода и водяного пара окисление водорода практически не идет. Если пренебречь всеми стадиями, кроме диссоциации, то можно записать такой механизм: $H_2 \rightleftharpoons 2H$, $O_2 \rightleftharpoons 2O$, $H_2O \rightleftharpoons H + OH$. Для него кроме сохранения количества атомов водорода и количества атомов кислорода есть еще одно балансное соотношение $N_{H_2O} + N_{OH} = \text{const}$. Оно, конечно, нестрогое, и если подождать достаточно долго, то водород окислится, но это «достаточно долго» превосходит на много порядков длительность любого эксперимента.

С формальной точки зрения дополнительные кинетические законы сохранения трудностей не вызывают — их просто нужно включать в общий список наряду с другими балансами.

Изложение химической термодинамики смеси реагирующих идеальных газов в разд. 2.4 отличается от традиционного только повышенным вниманием к произвольной функции S_0 , которая чаще всего, вероятно, линейна, как это обычно и предполагают.

Описание линейного приближения основано на работах [13, 14], где даны еще оценки точности линейного приближения, как зависящие, так и не зависящие от констант скорости. Связь между релаксационным спектром и равновесными потоками описана в препринте [15].

Термодинамические функции Ляпунова чаще всего выпуклы — в положительных точках матрицы вторых производных $\partial^2 G / \partial N_i \partial N_j$ неотрицательно определены. Здесь G — термодинамическая функция Ляпунова для некоторых условий, и производные берутся при этих условиях. Более того, $\partial^2 G / \partial N_i \partial N_j$ ($N > 0$) обычно порождает

положительно определенную квадратичную форму на любой гиперплоскости с положительной нормалью: пусть x — n -мерный вектор с координатами x_i , среди которых есть как положительные, так и отрицательные, тогда

$$\sum_{i,j} x_i (\partial^2 G / \partial N_i \partial N_j) x_j > 0. \quad (2.173)$$

Выпуклость функций G не является, вообще говоря, фундаментальным законом, однако для их невыпуклости требуются особые причины, например фазовый переход. В банальной ситуации, когда эргодическая конечная, пусть даже очень большая, цепь Маркова является хорошей моделью микроописания, система обладает выпуклой термодинамической функцией Ляпунова (см. следующую главу).

Если применим закон (2.43), $\varphi_s > 0$ и справедливо (2.173), то единственность положительной точки равновесия при данных значениях балансных соотношений доказывается так. Используя выражение (2.46) для G , получаем: любая положительная неподвижная точка есть точка детального равновесия — в ней все $w_s = 0$. Из (2.173) вытекает асимптотическая устойчивость положительной точки равновесия в инвариантной плоскости, выделяемой значениями балансов (см. разд. 2.5). Отсюда следует, что положительная точка равновесия есть точка локального минимума термодинамической функции Ляпунова. Ввиду выпуклости и (2.173) такая положительная точка единственна, если существует. Существование положительной точки минимума можно получить, предполагая наличие особенностей химических потенциалов при нулевых концентрациях.

Последние этапы приведенной схемы доказательства: выпуклость $G \Rightarrow$ единственность минимума и особенность на границе $\Rightarrow$ положительность точки минимума — были предложены Я. Б. Зельдовичем [16]. О других этапах см. [11, 17].

В предпринятом кратком изложении химической кинетики пропущены многие ее разделы. Перечислим те из них, которые кажутся наиболее важными. Моделям элементарного акта и теории абсолютных скоростей реакции посвящены наиболее «физические» работы по химической кинетике. Хорошим введением в эту область является книга [18], см. также [19—21]. Наличие магнитных полей искажает свойство микрообратимости и соответственно нарушает принцип детального равновесия. О влиянии магнитного поля на кинетику химических реакций см. в [22].

Хорошо известно, что в открытых системах одновременное протекание реакций и диффузии иногда приводит к новым эффектам — появлению диссипативных структур, пространственно-неоднородных стационарных состояний [23]. В закрытых системах наличие диффузии и флуктуаций оказывает существенное влияние на процесс приближения к равновесию. В этом случае стремление к равновесию не экспоненциально, а имеет степенной характер ($t^{-3/2}$) [24].

Наличие характерных особенностей у различных групп химических реакций привело к появлению различных направлений: кинетики газофазных реакций [25], гетерогенно-каталитических [26—28, 11], биохимических [29—30], топохимических [31], реакций полимеризации [32] и др. Эти направления не изолированы друг от друга, на их стыках время от времени появляются интересные работы — см., например, исследования по гомогенно-гетерогенным реакциям [33—35].

Существуют направления исследования, группирующиеся вокруг методов. Пример тому — изучение кинетики сложных реакций методами теории графов. Здесь можно выделить две группы работ. В одной изучаются графы линейных механизмов реакций: вершины — промежуточные вещества, ребра — элементарные реакции, в стехиометрическое уравнение каждой элементарной реакции справа и слева входит только по одному промежуточному веществу, а соответствующие стехиометрические коэффициенты равны 1 [36—38, 11]. Другая группа работ посвящена изучению двудольного графа реакции — графа Вольперта [39—41]. Этот подход применим и к нелинейным механизмам реакции.

Довольно часто приходится иметь дело с быстрыми реакциями, для которых заметные изменения состава происходят быстрее, чем устанавливается равновесие «всего остального», в частности, распределения частиц по скоростям. В этом случае значения переменных N , U , V не определяют состояние системы и соотношения (2.35), (2.36) уже неприменимы. Обзор некоторых подходов к описанию кинетики быстрых реакций дан в [42].

Наиболее популярное в настоящее время направление исследования — изучение особенностей динамики открытых систем. Множественность стационарных состояний, медленные релаксации, автоколебания, стохастические автоколебания, диссипативные структуры, автоволны — все эти эффекты могут наблюдаться в системах, обменивающихся веществом или энергией с неравновесным окружением. В системах с равновесным окружением подобные эффекты, строго говоря, невозможны. Исключением является только существование метастабильных состояний в системах с фазовыми переходами. Тем не менее на протяжении конечного времени «по дороге» к равновесию системы с равновесным окружением могут вести себя достаточно сложно, имитируя все перечисленные эффекты. Это относится, в частности, к закрытым системам при классических условиях. Открытие Белоусовым кинетических автоколебаний имеет драматическую судьбу [43], и если бы не активность С. Э. Шноля, неизвестно, узнали ли мы об этой работе. Исследования А. М. Жаботинского, Е. Е. Селькова, В. И. Кринского, Г. Р. Иваницкого, ученых Брюссельской школы и др. привели к созданию целого «зоопарка» моделей и эффектов. В гетерогенном катализе В. И. Быковым и Г. С. Яблонским с соавторами была предсказана множественность стационарных состояний в реакции окисления СО на Pt при низких давлениях [44]. Экспериментальное подтверждение см. в работе [45]. В. В. Барелко с сотрудниками

обнаружили и описали ряд интересных эффектов [46]. Математическое исследование автоволновых процессов было начато в работе А. Н. Колмогорова, И. Г. Петровского, И. С. Пискунова [47]. Обзор современного состояния проблемы дан А. И. Вольпертом [48].

ЛИТЕРАТУРА

1. Wey J. Axiomatic treatment of chemical reaction systems.— J. Chem. Phys., 1962, v. 36, N 6, p. 1578—1584.
2. Feinberg M. On chemical kinetics of a certain class.— Arch. Rat. Mech. Anal., 1972, v. 46, N 1, p. 1—41.
3. Van Rysselberge P. Reaction rates and affinities.— J. Chem. Phys., 1958, v. 29, N 3, p. 640—642.
4. Акрамов Т. А., Быков В. И., Яблонский Г. С. Об исследовании динамических свойств неидеальных химических систем.— В кн.: Математические проблемы химии. Ч. 1. Новосибирск: изд. ВЦ СО АН СССР, 1975, с. 206—210.
5. Акрамов Т. А. О стабилизации решений системы уравнений в частных производных, описывающих кинетику обратимых химических реакций.— Динамика сплошной среды/Ин-т гидродинамики СО АН СССР, Новосибирск, 1976. вып. 26, с. 3—16.
6. Снаговский Ю. С. Общая форма кинетического закона и особенности вывода кинетических уравнений для области средних покрытий биографически неоднородной поверхности.— Кинетика и катализ, 1980, т. 21, № 1, с. 189—197.
7. Зыскин А. Г., Снаговский Ю. С., Слинько М. Г. Исследование динамических свойств гетерогенных каталитических систем. Закрытая система, поверхность катализатора биографически неоднородна.— Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 4, с. 1031—1039.
8. Zyskin A. G., Snagovskii Yu. S., Slinko M. G. Studies of dynamic properties of heterogeneous catalytic reactions in a closed isothermal gradientless systems over biographically inhomogeneous catalyst surface.— React. Kinet. Catal. Lett., 1981, v. 17, N 3-4, p. 257—261.
9. Горбань А. Н. К проблеме граничных точек равновесия.— React. Kinet. Catal. Lett., 1980, v. 15, N 3, p. 315—319.
10. Bykov V. I., Gorban A. N., Yablonskii G. S. Description of nonisothermal reactions in terms of Marcelin—de Donder kinetics and its generalizations.— React. Kinet. Catal. Lett., 1982, v. 20, N 3-4, p. 261—265.
11. Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. Н. Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. 253 с.
12. Корзухин М. Д. Линейные законы сохранения в химической кинетике.— Журн. физ. химии, 1972, т. 46, № 7, с. 1845—1847.
13. Горбань А. Н. Априорные оценки области линейности кинетических уравнений.— React. Kinet. Catal. Lett., 1979, v. 10, N 1, p. 19—23.
14. Bykov V. I., Gorban A. N., Dimitrov V. I. Marcelin—de Donker kinetics near equilibrium.— React. Kinet. Catal. Lett., 1979, v. 12, N 1, p. 19.
15. Горбань А. Н., Яблонский Г. С. Связь между скоростью обмена и химической релаксацией. Новосибирск, 1981. 4 с. Препринт № 52/Ин-т катализа СО АН СССР. Материалы Всесоюзного семинара «Изотопные методы в изучении механизма катализа».
16. Зельдович Я. Б. О единственности решений уравнений закона действующих масс.— Журн. физ. химии, 1938, т. 11, № 5, с. 685—687.
17. Вольперт А. И., Худяев С. И. Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука, 1975. 394 с.
18. Эйринг Г., Лин С. Г., Лин С. М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. 528 с.
19. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1948. 524 с.
20. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 455 с.
21. Воеводский В. В. Физика и физико-химия элементарных процессов. М.: Наука, 1969. 414 с.

22. Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К. М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. 497 с.
23. Автоволновые процессы в системах с диффузией. Горький: изд. Ин-та прикл. физ. АН СССР, 1981. 285 с.
24. Зельдович Я. Б., Овчинников А. А. Асимптотика приближения к равновесию и флуктуации концентраций.— Письма в ЖЭТФ, 1977, т. 26, с. 588—591.
25. Кондратьев В. В., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1975. 558 с.
26. Киперман С. Л. Кинетические проблемы в гетерогенном окислительном катализе.— В кн.: Итоги науки и техники. Кинетика и катализ. Т. 6. М.: изд. ВИНТИ, 1979, с. 1—159.
27. Марголис Л. Я. Окисление углеводов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977. 327 с.
28. Темкин М. И. Кинетика гетерогенных каталитических реакций.— Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1975, т. 20, № 1, с. 7—14.
29. Корниш-Боудэн Э. Основы ферментативной кинетики. М.: Мир, 1979. 280 с.
30. Варфоломеев С. Д., Зайцев С. В. Кинетические методы в биохимических исследованиях. М.: Изд-во МГУ, 1982. 345 с.
31. Розовский А. Я. Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 220 с.
32. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров.— М.: Химия, 1978. 368 с.
33. Берман А. Д., Елинек А. В. О динамике гомогенно-гетерогенных реакций.— Докл. АН СССР, 1979, т. 248, № 3, с. 643—647.
34. Азатын В. В. Новые закономерности в газофазных разветвленных реакциях. Автореф. дис. докт. хим. наук/ИХФ АН СССР, М., 1978.
35. Горохватский Я. Б., Корниенко Т. П., Шаля В. В. Гетерогенно-гомогенные реакции. Киев: Техника, 1972. 204 с.
36. Темкин М. И. Кинетика стационарных сложных реакций.— В кн.: Механизм и кинетика сложных каталитических реакций. М.: Наука, 1970, с. 57—72.
37. Волькенштейн М. В. Физика ферментов. М.: Наука, 1967. 200 с.
38. Волькенштейн М. В., Гольдштейн Б. Н. Применение теории графов к расчету сложных реакций.— Докл. АН СССР, 1966, т. 170, № 4, с. 963—965.
39. Вольперт А. И. Качественные методы исследования уравнений химической кинетики. Черноголовка, 1976. Препринт/ОИХФ АН СССР.
40. Иванова А. Н. Условия единственности стационарного состояния кинетических систем, связанные со структурой схемы реакций. I: Кинетика и катализ, 1979, т. 20, № 4, с. 1019—1023; II: Там же, с. 1024—1028.
41. Иванова А. Н., Тарнопольский 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, № 6, с. 1541—1548.
42. Полак Л. С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М.: Наука, 1979. 248 с.
43. Равнодушное перо рецензента/Шноль С. Э., Смирнов Б. Р., Задонский Г. И., Ровинский А. Б.— Химия и жизнь, 1982, № 7, с. 68—70.
44. Анализ стационарных режимов окисления окиси углерода на платине/Яблонский Г. С., Быков В. И., Слинько М. Г., Кузнецов Ю. И.— Докл. АН СССР, 1976, т. 229, № 4, с. 917—919.
45. Golchet A., White J. M. Rates and coverages in the low pressures Pt-catalyzed oxidation of CO.— J. of Catal., 1978, v. 53, N 2, p. 245—259.
46. Барелко В. В. Процессы самопроизвольного распространения гетерогенно-каталитической реакции по поверхности катализатора. Черноголовка, 1977. Препринт/ОИХФ АН СССР.
47. Колмогоров А. Н., Петровский И. Г., Пискунов И. С. Исследование уравнений диффузии, соединенной с возрастанием количества вещества, и его применение к одной биологической проблеме.— Бюл. МГУ, 1937, секц. А, т. 1, с. 1—26.
48. Вольперт А. И. Волновые решения параболических уравнений. Черноголовка, 1983. 47 с. Препринт/ОИХФ АН СССР.



КВАЗИРАВНОВЕСИЕ И МАКСИМУМ ЭНТРОПИИ

3.1. ИСКЛЮЧЕНИЕ БЫСТРЫХ ПЕРЕМЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ФУНКЦИИ ЛЯПУНОВА

Популярнейший прием изучения динамики сколько-нибудь сложных объектов состоит в разделении движений на быстрые и медленные с последующим исключением быстрых. В результате получают систему уравнений, описывающих эволюцию медленных переменных. Достаточные условия применимости этого подхода обычно формулируют как набор ограничений, налагаемых на возможную динамику «быстрой подсистемы», которая описывает изменения быстрых переменных в предположении постоянства медленных.

К сожалению, нередко встречаются ситуации, в которых без такого приема не обойтись, а доказательство его применимости отсутствует. Это относится практически ко всей физической кинетике. Здесь поступают по той же схеме, разделяя процессы релаксации на быстрые и медленные. Несмотря на отсутствие в большинстве случаев строгих доказательств, накопленный опыт работы предохраняет от грубых ошибок.

В данной главе продемонстрировано, как из микроописания могут быть получены уравнения макрокинетики. Основой анализа является предположение о том, что если выбор макроскопических переменных произведен правильно, то «все остальное» быстро релаксирует — распределение вероятностей микроскопических величин по прошествии малого отрезка времени с высокой точностью определяется значениями макроскопических переменных. Будем называть это предположение гипотезой квазиравновесия.

Название «макроскопические» переменные несколько условно и имеет целью подчеркнуть отношение этих переменных ко «всему остальному». «Макроскопической» может быть, например, одночастичная функция распределения по отношению к полному описанию системы.

Цель главы — изложение наиболее примитивной процедуры получения уравнений для медленных переменных и обсуждение вида этих уравнений. В соответствии с этим выбрана простейшая модель микроописания — конечная эргодическая цепь Маркова. За такое упрощение приходится платить — гипотеза квазиравновесия останется только гипотезой. Не исключено, что за пределами малоинтересных частных случаев ее доказательство может быть получено только для очень больших систем (возможен такой критерий макроскопичности: существует разбиение системы на части, микроописание которых совпадает с ее собственным). Кроме того, мы потеряем все эффекты, связанные с фазовыми переходами.

Сокращение описания будет производиться с помощью функ-

ций Ляпунова. Этот формализм представляет собой вариант известного «принципа» условного максимума энтропии при данных значениях макроскопических переменных.

Напомним основные понятия выпуклого анализа, используемые в дальнейшем.

Подмножество U векторного пространства E называется *выпуклым*, если вместе с любыми двумя точками $x_1, x_2 \in U$ в U содержится соединяющий их отрезок прямой: если $x_1, x_2 \in U$, то для любого числа $\lambda \in [0, 1]$

$$\lambda x_1 + (1 - \lambda)x_2 \in U. \quad (3.1)$$

Пересечение любого семейства выпуклых множеств выпукло.

Выпуклой оболочкой подмножества M векторного пространства E называется наименьшее выпуклое множество со M , включающее M , — пересечение всех включающих M выпуклых множеств.

Если множество $U \subset E$ выпукло, $x_1, \dots, x_k \in U$, $\lambda_1, \dots, \lambda_k \geq 0$, $\sum_i \lambda_i = 1$, то $\sum_i \lambda_i x_i \in U$. Отсюда еще одно определение выпуклой оболочки:

$$\text{co} M = \left\{ \sum_{i=1}^k \lambda_i x_i \mid x_1, \dots, x_k \in M, \lambda_1, \dots, \lambda_k \geq 0, \sum_{i=1}^k \lambda_i = 1, k < \infty \right\}. \quad (3.2)$$

Если $\dim E = n$, то в (3.2) достаточно ограничиться случаем $k \leq n + 1$ — теорема Каратеодори.

Многогранником называется выпуклая оболочка конечного множества точек. Существует важное обобщение понятия вершины на случай произвольных выпуклых множеств. Точка $x \in U$ называется *крайней*, если она не является серединой никакого отрезка прямой, лежащего в U : для любого $y \in E$, $y \neq 0$, если $x + y \in U$, то $x - y \notin U$. Поскольку далее используется топология, будем полагать $E = R^n$, хотя возможны очень сильные обобщения. Компактное выпуклое множество есть выпуклая оболочка множества своих крайних точек. В частности, вершины многогранника — его крайние точки, и многогранник есть выпуклая оболочка вершин. Иногда множество крайних точек U — вся граница U , например, крайние точки замкнутого круга составляют окружность.

Функция f , заданная на выпуклом множестве $U \subset E$, называется *выпуклой*, если ее надграфик, т. е. множество пар

$$\text{Epi } f = \{(x, g) \mid x \in U, g \geq f(x)\}, \quad (3.3)$$

— выпуклое в $E \times R$ множество. Иногда удобно рассматривать функции, которые могут принимать значение ∞ . Если возникает необходимость изучать функции f с невыпуклой областью определения $V \subset E$, то полагают, что f выпукла, если выпукло ее ограничение на любое выпуклое подмножество V . Если выпукло ограничение функции f на любой отрезок прямой из области определения, то f выпукла. Дифференцируемая функция f класса C^2 выпукла

тогда и только тогда, когда матрица вторых производных $\partial^2 f / \partial x_i \partial x_j$ неотрицательно определена — все ее собственные значения неотрицательны. Гладкая выпуклая функция f , заданная на выпуклом множестве $U \subset R^n$, удовлетворяет неравенству

$$f(x^1) - f(x^2) \geq (\nabla f|_{x^2}, x^1 - x^2) = \sum_i (\partial f / \partial x_i)_{x=x^2} (x_i^1 - x_i^2), \quad x^1, x^2 \in U. \quad (3.4)$$

Геометрически это означает, что график f лежит над касательной к нему в точке $x = x^2$ гиперплоскостью.

Функция f называется *строго выпуклой*, если в области определения не существует отрезка, на котором она постоянна и конечна. Достаточное условие строгой выпуклости дифференцируемой функции класса C^2 есть положительная определенность матрицы ее вторых производных $\partial^2 f / \partial x_i \partial x_j$.

Среди точек максимума непрерывной выпуклой функции на компактном множестве U (не обязательно выпуклом) есть граничные точки U , а если U выпукло, то крайние. Множество точек минимума выпуклой функции на выпуклом множестве U выпукло (может быть пусто). Строго выпуклая непрерывная функция достигает своего максимума на компактном множестве U только в граничных точках U , а если U выпукло, то в крайних. Строго выпуклая функция может достигать своего конечного минимума на выпуклом множестве только в одной точке.

Функция f называется *вогнутой*, если функция $-f$ выпукла.

Всякая конечная выпуклая функция на открытом подмножестве R^n непрерывна.

Пусть в области $U \subset R^n$ задана C^2 -гладкая функция H . Сопоставим каждой точке $x \in U$ вектор $\mu = \nabla_x H$: $\mu_i = \partial H / \partial x_i$. Если матрица $\partial \mu_i / \partial x_j = \partial^2 H / \partial x_i \partial x_j$ невырождена, то для преобразования $x \rightarrow \mu$ локально (в окрестности каждой точки) существует дифференцируемое обратное. Переменные μ часто называют *сопряженными*, а преобразование $x \rightarrow \mu$ — *переходом к сопряженным координатам*. Пусть на открытом множестве $V \subset U$ преобразование $x \rightarrow \mu$ обратимо — определена функция $x(\mu)$. Предполагая ее гладкость, опишем обратное преобразование $\mu \rightarrow x$ таким же способом, как и прямое. Для этого введем функцию

$$G(\mu) = (\mu, x(\mu)) - H(x(\mu)) = \sum_i \mu_i x_i(\mu) - H(x(\mu)), \quad (3.5)$$

$$\partial G / \partial \mu_i = x_i + \sum_j \mu_j \partial x_j / \partial \mu_i - \sum_j (\partial H / \partial x_j) (\partial x_j / \partial \mu_i) = x_i.$$

Функция G называется *преобразованием Лежандра* H .

Используя сопряженные координаты, можно просто записать необходимые условия экстремума в задачах с линейными условиями на открытом множестве:

$$H(x) \rightarrow \min, \quad \sum_j m_{ij} x_j = M_i \quad (i = 1, \dots, k), \quad x \in U. \quad (3.6)$$

Применяя метод неопределенных множителей, получим систему уравнений, выражающую необходимые условия для (3.6):

$$\mu_j = \sum_i \lambda_i m_{ij} \quad (j = 1, \dots, n), \quad \sum_j m_{ij} x_j = M_i \quad (i = 1, \dots, k), \quad (3.7)$$

где λ_i ($i = 1, \dots, k$) — неопределенные множители. Как видим, необходимые условия экстремума выражаются системой уравнений, одна часть которых линейна в координатах x , а другая — в сопряженных координатах μ .

Пусть задано преобразование Лежандра $G(\mu)$ функции $H(x)$, преобразование $x \rightarrow \mu$ имеет гладкое обратное, и известно, что для некоторого открытого множества значений вектора $M = (M_1, \dots, M_k) \in R^k$ решение задачи (3.6) единственно, а точка минимума $x_{\min}$ и, следовательно, минимальное значение $H_{\min}$ гладко зависят от M , $H_{\min} = H(M)$. Обозначим $\mu_{Mi} = \partial H(M) / \partial M_i$, μ_M — вектор с координатами μ_{Mi} . Выясним, какую информацию о функции $H(M)$ можно получить исходя из $H(x)$, $G(x)$ и не решая уравнений. По данному значению вектора μ_M сразу находим вектор μ в соответствующей точке условного минимума $\mu_j = \sum_i \mu_{Mi} m_{ij}$. Отсюда получаем

$$x(\mu_M) = (\nabla_\mu G(\mu))_{\mu_i = \sum_i \mu_{Mi} m_{ij}}. \quad (3.8)$$

По данному $x(\mu_M)$ определяем $M(\mu_M)$ и $H(M(\mu_M))$:

$$M_i(\mu_M) = \sum_j m_{ij} x_j(\mu_M), \quad H(M(\mu_M)) = H(x(\mu_M)). \quad (3.9)$$

Наконец, находим преобразование Лежандра функции $H(M)$, которое будем обозначать $G(\mu_M)$:

$$G(\mu_M) = (\mu_M, M(\mu_M)) - H(M(\mu_M)) = G(\mu(\mu_M)). \quad (3.10)$$

Итак, не решая никаких уравнений, можно исходя из функций $H(x)$, $G(x)$ определить зависимости $\mu(\mu_M)$, $x(\mu_M)$, $M(\mu_M)$, $H(M(\mu_M))$, $G(\mu_M)$. Автор надеется, что одинаковое обозначение $H(x)$ и соответствующей функции условного минимума $H(M)$, а также их преобразований Лежандра $G(\mu)$ и $G(\mu_M)$ не приведет к путанице. Заметим, что при наших предположениях из обратимости преобразования $x \rightarrow \mu$ вытекает обратимость преобразования $M \rightarrow \mu_M$, более того, функция $M(\mu_M)$ строится в явном виде.

Выпуклость функции $H(x)$ обычно облегчает проверку принятых предположений: существования и единственности условного минимума, глобальной обратимости преобразования $x \rightarrow \mu$, гладкости $H(M)$. Подчеркнем, что для них выпуклость $H(x)$ не является ни необходимым, ни достаточным условием. Если выпукла функция $H(x)$, то функция условного минимума $H(M)$ тоже выпукла.

Перейдем к задаче исключения быстрых переменных. Пусть в выпуклой области $U \subset R^n$ задана система дифференциальных уравнений

$$\dot{x} = F(x) \quad (3.11)$$

с гладкими правыми частями. Пусть также определено линейное отображение $x \rightarrow M$, $M_i = \sum_j m_{ij} x^j$ фазового пространства в пространство медленных переменных M . Исключая линейно зависящие функции $M_i(x)$, всюду, где это потребуется, можно считать, что среди строк матрицы m_{ij} нет линейно зависящих.

Предположим, что в интересующей нас области начальных условий x^0 решения (3.11) $x(t)$ ведут себя так: вектор $x(t)$ быстро приближается к значению, определяемому значениями медленных переменных M , после чего x можно считать с хорошей точностью функцией M , а сама эта функция одна для всех начальных условий. Таким образом:

А) для каждого значения медленных переменных $M \in M(U)$ существует такое $x = x^*(M)$, что если $M(x^0) = M^0$, то $x(t)$ быстро попадает в малую окрестность $x^*(M^0)$, и в течение этого времени $M(x(t))$ практически не изменяется;

Б) в ходе дальнейшей эволюции $x(t)$ находится в малой окрестности значения x , соответствующего $M(x(t))$, т. е. $x(t)$ близко к $x^*(M(x(t)))$.

Строго обосновать А, Б в неравновесной термодинамике для ситуаций реальной сложности обычно не удается — эти предположения являются, вероятно, наиболее узким местом. Мы принимаем их, поскольку уверены, что изменение макроскопических переменных можно описать автономной системой дифференциальных уравнений первого порядка, а если этого сделать все же нельзя, то скорее всего следует дополнить список макроскопических переменных исходя из физических особенностей описываемого процесса.

Если функция $x^*(M)$ известна, то можно записать

$$\dot{M} = mF(x^*(M)), \quad \dot{M}_i = \sum_j m_{ij} F_j(x^*(M)). \quad (3.12)$$

Вообще говоря, этим уравнением можно пользоваться только на ограниченных отрезках времени, не больших некоторого. Правая часть (3.12) $mF(x^*(M))$ все же не точно совпадает с $mF(x(t))$, это может привести к накоплению ошибок и в результате к тому, что за достаточно большое время решение (3.12) и истинное значение $M(x(t))$ сильно разойдутся. Исключением является тот случай, когда согласно (3.12) $M(t)$ стремится при $t \rightarrow \infty$ к единственной устойчивой неподвижной точке. Если решение (3.12) и истинные значения $M(x(t))$ не успевают сильно разойтись за время, в течение которого решение (3.12) попадает в малую окрестность неподвижной точки, то уравнениями (3.12) можно пользоваться и при $t \rightarrow \infty$.

Построение функции $x^*(M)$ для отдельно взятой системы не может быть произведено однозначно, однако произвол мал в том же смысле, в каком мала окрестность $x^*(M(x(t)))$, где происходит движение после небольшого отрезка времени.

Пусть для системы (3.11) известна функция Ляпунова $H(x)$, убывающая вдоль траекторий. Можно попытаться построить завп-

симось $x^*(M)$ как решение задачи $H(x) \rightarrow \min, mx = M$. Этот путь представляется естественным, однако он не следует однозначно из предположений А, Б. Может оказаться, например, что функция H очень чувствительна к изменениям медленных переменных и мало — к изменениям быстрых. В таком случае построение $x^*(M)$ как точки условного минимума H не обязательно приведет к желаемому результату. Хотя следующее соображение не решает проблемы, оно может оказаться полезным. В приложениях система (3.11) обычно зависит от ряда параметров. Кажется более разумным использовать функцию Ляпунова, которая от них не зависит, если таковая существует. Это особенно важно в том случае, когда среди параметров есть такие, величина которых определяет возможность разделения переменных на быстрые и медленные.

Итак, будем исключать быстрые переменные с помощью функции Ляпунова. Пусть для исходной системы задана функция Ляпунова H , преобразование $x \rightarrow \mu = \nabla_x H$ имеет гладкое обратное и известна функция $G(\mu)$ — преобразование Лежандра функции $H(x)$. Предполагаем также, что для каждого $M \in M(U)$ задача (3.6) имеет единственное решение, точка минимума $x^*(M)$ и функция условного минимума $H(M)$ гладко зависят от M . Задаваясь значением $\mu_M = \nabla_{\mu} H(M)$, можно найти $\mu(\mu_M)$, $x(\mu(\mu_M))$ — см. (3.8) — (3.10). В результате получаем

$$\dot{M} = mF(\nabla_{\mu} G(\mu)|_{\mu=\mu_M m}), \quad (3.13)$$

где $\mu_M m$ — произведение вектора-строки μ_M на матрицу m :

$$(\mu_M m)_j = \sum_i \mu_{Mi} m_{ij},$$

$\nabla_{\mu} G$ — вектор с компонентами $\partial G / \partial \mu_i$, производные берутся в точке $\mu = \mu_M m$. Правые части уравнений (3.13) определены как функции μ_M . Чтобы задать их как функции M , надо провести преобразование Лежандра, найти по $G(\mu_M)$ (3.10) функцию $H(M)$ и соответственно $\mu_M(M) = \nabla_{\mu} H(M)$. Сделать это в явном виде для столь общего случая невозможно. Задание правых частей уравнения кинетики как функций сопряженных переменных представляется естественным и очень удобным приемом (см., например, кинетический закон (2.43)). Если исходно правые части (3.11) определены как функции μ : $\dot{x} = \Psi(\mu)$, то уравнения (3.13) приобретают особенно простой вид

$$\dot{M} = m\Psi(\mu_M m). \quad (3.13')$$

$H(M)$ есть функция Ляпунова для (3.13), ее произвольная по времени в силу системы (3.13) неположительна. Действительно,

$$\dot{H}(M) = (\mu_M, m\Psi(\mu_M m)) = (\mu_M m, \Psi(\mu_M m)) \leq 0,$$

так как $(\mu, \Psi(\mu)) = \dot{H}(x) \leq 0$.

При необходимости легко производить дальнейшее исключение переменных из (3.13) с помощью функции $H(M)$. Правые части по-

лучаемых уравнений снова будут заданы как функции сопряженных переменных, а функция условного минимума вновь окажется функцией Ляпунова. Подчеркнем, что в (3.13') вообще не входят в явном виде функции H и G — они появляются только в тех случаях, когда надо установить связь между переменными M и μ_M или x и μ .

Выпуклость H , строго говоря, нигде не использовалась, однако естественная область применения описанного формализма — системы с выпуклыми функциями Ляпунова $H(x)$, или по крайней мере с такими H , что множества вида $\{x | H(x) < h\}$ выпуклы. В противном случае существуют линейные многообразия, на которых локальный минимум H неединствен. Конечномерность фазового пространства не столь существенна — все изложенное может без существенных изменений быть перенесено и на бесконечномерный случай при соответствующих предположениях. Пусть E — банахово пространство, $U \subset E$ — выпуклое открытое множество, $H: U \rightarrow \mathbb{R}$ — C^2 -гладкая функция. Каждой точке $x \in U$ сопоставляется линейный функционал $\mu_x \in E^*$: $\mu_x = \nabla_x H$ — дифференциал H в точке x . Пусть V — множество значений μ_x при $x \in U$ и в окрестности V задано гладкое отображение Ψ из E^* в E . Рассматриваемая тройка (U, H, Ψ) определяет систему уравнений

$$\dot{x} = \Psi(\mu_x). \quad (3.14)$$

Пусть L — замкнутое подпространство E и для любого $M \in U/L$ задача $H(x) \rightarrow \min$, $x/L = M$, $x \in U$ имеет единственное решение $x_{\min}$, C^2 -гладко зависящее от M , $H(M) = H(x_{\min})$. Положим $\mu_M = \nabla_M H(M) \in (E/L)^* \subset E^*$, определим фактор-систему — точный аналог (3.13):

$$\dot{M} = \Psi(\mu_M)/L. \quad (3.15)$$

Здесь аргумент Ψ — линейный функционал μ_M : $\mu_M x = \mu_M(x/L)$.

Описанная процедура исключения переменных обладает одним важным и очевидным свойством: если потребовалось произвести дальнейшее упрощение и перейти к переменным $N = N(M)$, то, применив изложенный формализм к системе (3.15) с функцией $H(M)$, получим тот же результат, что и при непосредственном переходе с помощью этого формализма от x к $N(x) = N(M(x))$. Таким образом, цепочка исключений $x \rightarrow M \rightarrow N$ приводит к тому же ответу, что и прямое исключение $x \rightarrow N$.

Неправильно было бы полагать, что функция $H(x)$ обязательно должна быть функцией Ляпунова для исходной системы и в противном случае результат не заслуживает доверия. Использование функций Ляпунова выглядит, конечно, убедительнее, особенно при отсутствии строгого обоснования. Легко, однако, привести примеры вполне правомерного упрощения, в которых $H(x)$ не является функцией Ляпунова. Действительно, пусть $x = (y, z)$, $y \in \mathbb{R}^n$, $z \in \mathbb{R}^m$ и в выпуклой области $U = V \times W$ задана система уравнений $\varepsilon \dot{y} = f(y, z)$, $\dot{z} = \varphi(y, z)$, ε — малый параметр. Пусть, далее, для любого $z \in W$ в V существует единственное решение $y^*(z)$ системы

уравнений $f(y, z) = 0$, точка $y^*(z)$ при фиксированном z — асимптотически устойчивая неподвижная точка быстрой подсистемы $\dot{y} = f(y, z)$, и пусть каждое решение этой подсистемы $y(t)$ с начальными условиями $y(0) \in V$ стремится к $y^*(z)$ при $t \rightarrow \infty$. Существует много таких функций $H(x)$, $x \in U$, что $y^*(z^0)$ для любого $z^0 \in W$ — единственное решение экстремальной задачи $H(y, z) \rightarrow \min$, $z = z^0$. Используя любую из них для исключения быстрых переменных y , получим правильное уравнение для медленных $\dot{z} = \varphi(y^*(z), z)$. Очевидно, что далеко не все такие H являются функциями Ляпунова — в их определение даже не входит векторное поле f , а только нули $f - y^*(z)$.

3.2. ФУНКЦИИ ЛЯПУНОВА ДЛЯ ЦЕПЕЙ МАРКОВА

Пусть задано некоторое конечное множество состояний $E_1, \dots, E_n$ и известно, что система может находиться только в этих состояниях. Предположим, что вероятность перехода $P_{ij}(\tau)$ из E_j в E_i за время $\tau \geq 0$ не зависит от предыстории. Тогда для любого неотрицательного $\tau_1 \leq \tau$ получим

$$\sum_{k=1}^n P_{ik}(\tau_1) P_{kj}(\tau - \tau_1) = P_{ij}(\tau). \quad (3.16)$$

Выражение (3.16) означает, что вероятность перехода за время τ из E_j в E_i является суммой вероятностей взаимоисключающих событий. Каждое из таких событий есть переход за время $\tau - \tau_1$ из E_j в E_k и, далее, за время τ_1 из E_k в E_i . Всего таких событий n ($k = 1, \dots, n$), и если произошел переход из E_j в E_i за время τ , то произошло хотя бы одно из них. Это можно изобразить схематически:

$$P_{ij}(\tau) = P(E_j \xrightarrow{\tau} E_i) = \sum_{k=1}^n P(E_j \xrightarrow{\tau - \tau_1} E_k \xrightarrow{\tau_1} E_i). \quad (3.17)$$

Ввиду предположения о независимости вероятности перехода от предыстории получаем

$$P(E_j \xrightarrow{\tau - \tau_1} E_k \xrightarrow{\tau_1} E_i) = P(E_j \xrightarrow{\tau - \tau_1} E_k) P(E_k \xrightarrow{\tau_1} E_i). \quad (3.18)$$

Формулы (3.17), (3.18) и дают (3.16).

Пусть функции $P_{ij}(\tau)$ дифференцируемы и $q_{ij} = dP_{ij}(\tau)/d\tau|_{\tau=0}$. Тогда в соответствии с (3.16)

$$dP_{ij}(\tau)/d\tau = \sum_{k=1}^n q_{ik} P_{kj}(\tau), \quad P_{ij}(0) = \delta_{ij} \quad (3.19)$$

или в матричных обозначениях $\dot{P} = QP$, $P(0) = 1$. Распределение вероятностей состояний системы будем описывать вектором p с координатами p_i , p_i есть вероятность системы находиться в состоянии E_i . Вектор p удовлетворяет уравнению с той же матрицей

коэффициентов Q , что и в уравнениях для переходных вероятностей:

$$\dot{p} = Qp, \quad \dot{p}_i = \sum_k q_{ik} p_k \quad (p(t) = P(t) p(0)). \quad (3.20)$$

Чтобы уравнения (3.20) описывали эволюцию распределения вероятностей для какой-нибудь цепи Маркова, необходимо и достаточно выполнения двух условий: для любого k

$$\sum_{i=1}^n q_{ik} = 0 \quad (3.21)$$

и $q_{ij} \geq 0$ при $i \neq j$. Первое условие есть следствие формулы полной вероятности: сумма вероятностей p_i должна быть постоянной и в любой момент времени равной 1. Второе условие эквивалентно неотрицательности вероятностей — при его нарушении можно подобрать такое начальное распределение вероятностей, что со временем какие-нибудь p_i станут, эволюционируя в силу (3.20), отрицательными.

Выразим с помощью (3.21) q_{ii} через q_{ij} ($i \neq j$):

$$q_{ii} = - \sum_{j \neq i} q_{ji} \quad (3.22)$$

Здесь суммирование производится по всем j , не равным i . Подставим выражение (3.22) в уравнения для p (3.20):

$$\dot{p}_i = \sum_{j \neq i} (q_{ij} p_j - q_{ji} p_i). \quad (3.23)$$

Уравнения (3.23) описывают эволюцию распределения вероятностей какой-нибудь цепи Маркова тогда и только тогда, когда все коэффициенты q_{ij} ($i \neq j$) неотрицательны: $q_{ij} \geq 0$ ($i \neq j$).

Иногда удобна еще одна форма записи (3.20). Пусть существует положительное стационарное распределение вероятностей p^* :

$$p_i^* > 0 \quad (i = 1, \dots, n), \quad Qp^* = 0, \quad \sum_{j \neq i} q_{ij} p_j^* = \sum_{j \neq i} q_{ji} p_i^*. \quad (3.24)$$

Преобразуем правую часть (3.23), используя условие стационарности p^* (3.24):

$$\dot{p}_i = \sum_{j \neq i} q_{ij} p_j^* \left(\frac{p_j}{p_j^*} - \frac{p_i}{p_i^*} \right). \quad (3.25)$$

Замечание. Мы обозначили $P_{ij}(\tau)$ вероятность перехода из E_j в E_i за время τ . Чаше поступают наоборот, обозначая эту вероятность $P_{ji}(\tau)$. Выбор наших обозначений вызван желанием получить для распределения вероятностей уравнения (3.20), в которых матрица коэффициентов стоит перед p .

Каждой марковской цепи сопоставим ориентированный граф переходов. Вершины этого графа взаимно однозначно соответствуют E_i . Вершину E_j соединим с вершиной E_i ($j \neq i$) ребром, ори-

ентированным от E_j к E_i , если $q_{ij} > 0$. Некоторые вершины E_i , E_j могут быть соединены двумя ребрами с противоположной ориентацией. Особенно важен тот случай, когда граф переходов ориентированно связан, т. е. можно пройти по ребрам от любой вершины к любой другой, двигаясь по направлению стрелок.

Центральное место в теории конечных цепей Маркова занимает следующая эргодическая теорема.

Теорема 3.1. Пусть граф переходов конечной цепи Маркова ориентированно связан. Тогда существует положительное стационарное распределение вероятностей p^* , $p_i^* > 0$, и для любого начального распределения $p(0) = p^0$ решение $p(t)$ уравнений (3.20) стремится к p^* при $t \rightarrow \infty$.

Доказательство приведено в большинстве учебников. Оно основывается на двух леммах.

Лемма 3.1. Если граф переходов ориентированно связан, то для любого $\tau > 0$ матрица переходных вероятностей $P(\tau)$ строго положительна — все ее элементы больше нуля: $P_{ij}(\tau) > 0$.

Лемма 3.2. Пусть P — положительная матрица переходных вероятностей $(P_{ij} > 0, \sum_i P_{ij} = 1 \text{ для всех } j = 1, \dots, n)$, p^1, p^2 — два вектора распределения вероятностей $(p_j^1, p_j^2 \geq 0; \sum_j p_j^1 = \sum_j p_j^2 = 1)$ и для любого n -мерного вектора x

$$\|x\| = \sum_{i=1}^n x_i. \quad (3.26)$$

Тогда $\|Pp^1 - Pp^2\| \leq \alpha \|p^1 - p^2\|$, где

$$\alpha = \frac{1}{2} \max_{i,j} \sum_k |P_{ki} - P_{kj}|. \quad (3.27)$$

Все возможные распределения вероятностей p образуют так называемый стандартный симплекс: $p_i \geq 0, \sum_i p_i = 1$. Вершины этого симплекса — векторы распределения вероятностей, у которых одна компонента 1, остальные 0, т. е. для них система с вероятностью 1 находится в каком-то одном состоянии. Согласно лемме 3.2 преобразование стандартного симплекса $p \rightarrow Pp$ с помощью положительной матрицы переходных вероятностей P есть сжатие: расстояние (3.26) между любыми его точками уменьшается. Число α — коэффициент сжатия — показывает, во сколько раз уменьшается расстояние.

Всюду далее предполагаем, что граф переходов ориентированно связан, p^* — положительное стационарное распределение вероятностей.

Из леммы 3.2 следует, что функция $\|p(t) - p^*\|$ — расстояние от $p(t)$ до p^* в метрике (3.26) — убывает вдоль решений (3.20) $p(t)$ ($p_i \geq 0, \sum_i p_i = 1$). Эта функция обладает рядом достоинств: она вы-

пукла и зависит только от стационарного распределения p^* — коэффициенты q_{ij} явно в нее не входят. К сожалению, использовать $\|p - p^*\|$ для сокращения описания по рецептам предыдущего раздела не представляется возможным — $\partial\|x\|/\partial x_i = \text{sign } x_i$, а преобразование $x_i \rightarrow \text{sign } x_i$ удручающе не взаимно однозначно.

Изложим теперь способ построения по любой выпуклой функции одного переменного функции Ляпунова для конечной цепи Маркова с заданным стационарным распределением вероятностей p^* .

Пусть $h(x)$ — выпуклая функция одного переменного $x \in (0, \infty)$ класса C^2 , $h''(x) > 0$. Положим для любого положительного распределения вероятностей p ($p_i > 0$)

$$H_h(p) = \sum_i p_i^* h(p_i/p_i^*). \quad (3.28)$$

Легко проверить, что $H_h(p)$ — выпуклая функция p . Вычислим производную этой функции по времени в силу системы (3.25) в точке p ($p_i > 0$):

$$\frac{dH_h(p)}{dt} = \sum_i \frac{\partial H_h(p)}{\partial p_i} \dot{p}_i = \sum_{i,j,i \neq j} h' \left(\frac{p_i}{p_i^*} \right) q_{ij} \left(\frac{p_j}{p_j^*} - \frac{p_j}{p_i^*} \right). \quad (3.29)$$

Используя условие стационарности p^* (3.24), получим

$$\sum_{i,j,i \neq j} q_{ij} p_j^* \left(h \left(\frac{p_i}{p_i^*} \right) - h \left(\frac{p_j}{p_j^*} \right) \right) = \sum_{i,j,i \neq j} h \left(\frac{p_i}{p_i^*} \right) (q_{ij} p_j^* - q_{ji} p_i^*) = 0. \quad (3.30)$$

Прибавим левую часть (3.30) к выражению для $\dot{H}_h$ (3.29):

$$\dot{H}_h = \sum_{i,j,i \neq j} q_{ij} p_j^* \left[h \left(\frac{p_i}{p_i^*} \right) - h \left(\frac{p_j}{p_j^*} \right) + h' \left(\frac{p_i}{p_i^*} \right) \left(\frac{p_j}{p_j^*} - \frac{p_j}{p_i^*} \right) \right] \leq 0. \quad (3.31)$$

Последнее неравенство справедливо из-за выпуклости h — см. неравенство (3.4), которое для функции одного переменного можно записать в виде

$$h'(x^2)(x^4 - x^2) - h(x^4) + h(x^2) \leq 0. \quad (3.32)$$

Если $h''(x) > 0$, то равенство в (3.32) достигается только при $x^4 = x^2$.

Заметим, что используемая в доказательстве эргодической теоремы функция $\|p - p^*\|$ есть $H_h(p)$ с $h(x) = |x - 1|$.

Обилие функций Ляпунова может вызвать недоумение: какую же из них выбрать для исключения быстрых переменных? Следующие соображения позволяют сузить класс функций, использование которых разумно с физической точки зрения.

Пусть система состоит из не взаимодействующих статистически независимых частей, заданы значения макроскопических переменных M и требуется найти соответствующее квазиравновесное распределение вероятностей. Предположим далее, что макроскопические переменные аддитивны — их значения для системы есть суммы значений соответствующих макроскопических переменных для

частей $M = \sum_i M^i$. Тогда естественно ожидать, что возможно описание квазиравновесного распределения вероятностей «по частям». Именно: для каждого значения макроскопических переменных системы M найдутся такие значения макроскопических переменных частей $M^1, M^2, \dots$, что $M = \sum_i M^i$, а соответствующее M квазиравновесное распределение вероятностей для всей системы есть произведение соответствующих M^i квазиравновесных распределений для частей (напомним, что части статистически независимы). Это условие будет выполнено, если предположить, что функция Ляпунова H , условный минимум которой достигается на квазиравновесном распределении, также аддитивна при объединении статистически независимых частей: $H = \sum_i H^i$.

Рассмотрим простейший случай. Пусть система состоит из двух частей. Состояния первой части обозначим $E_1^1, E_2^1, \dots, E_n^1$, второй — $E_1^2, E_2^2, \dots, E_m^2$. Задать состояние системы — значит указать состояния обеих частей, поэтому состояния системы — пары (E_i^1, E_j^2) . Вероятность обнаружения системы в состоянии (E_i^1, E_j^2) обозначим p_{ij} . Распределения вероятностей частей суть $p_i^1 = \sum_j p_{ij}$, $p_j^2 = \sum_i p_{ij}$. Статистическая независимость частей означает, что $p_{ij} = p_i^1 p_j^2$. Скажем, что части не взаимодействуют, если для любого τ вероятность перехода за время τ из состояния (E_i^1, E_j^2) в состояние (E_k^1, E_l^2) есть произведение вероятностей переходов частей из состояния E_i^1 в E_k^1 и из E_j^2 в E_l^2 :

$$P((E_i^1, E_j^2) \xrightarrow{\tau} (E_k^1, E_l^2)) = P(E_i^1 \xrightarrow{\tau} E_k^1) P(E_j^2 \xrightarrow{\tau} E_l^2). \quad (3.33)$$

Для коэффициентов $q_{kl, ij}$ перехода из (E_i^1, E_j^2) в (E_k^1, E_l^2) соотношение (3.33) означает, что

$$q_{kl, ij} = q_{ki} + q_{lj}. \quad (3.34)$$

Если части не взаимодействуют (3.34) и в начальный момент статистически независимы ($p_{ij}(0) = p_i^1(0) p_j^2(0)$), то они будут независимы и в дальнейшем: $p_{ij}(t) = p_i^1(t) p_j^2(t)$. В частности, $p_{ij}^* = p_i^{1*} p_j^{2*}$. Аддитивность макроскопической переменной $M = \sum_{i,j} m_{ij} p_{ij}$ означает, что $m_{ij} = m_i + n_j$, — тогда $M = \sum_i m_i p_i^1 + \sum_j n_j p_j^2$. Аддитивность функции Ляпунова H должна иметь место для независимых частей ($p_{ij} = p_i^1 p_j^2$):

$$H(\{p_i^1 p_j^2\}) = H^1(p^1) + H^2(p^2). \quad (3.35)$$

Если H, H^1, H^2 в (3.35) суть функции $H_k(p)$ (3.28), соответствующие одной выпуклой функции $h(x)$, то соотношение (3.35) можно

рассматривать как функциональное уравнение на h . Не вдаваясь в его исследование, укажем здесь два решения:

$$1. \quad h = -\ln x, \quad H_h = -\sum_i p_i^* \ln(p_i/p_i^*) (p_i > 0), \quad H_h(\{p_i^1 p_j^2\}) = -\sum_{i,j} p_i^1 \times \\ \times p_j^2 \ln(p_i^1 p_j^2 / p_i^1 p_j^2) = -\sum_i p_i^1 \ln(p_i^1 / p_i^1) \sum_j p_j^2 - \sum_j p_j^2 \ln(p_j^2 / p_j^2) \times \\ \times \sum_i p_i^1 = H_h(p^1) + H_h(p^2).$$

$$2. \quad h = x \ln x, \quad H_h = \sum_i p_i \ln(p_i/p_i^*), \quad H_h(\{p_i^1 p_j^2\}) = \sum_{i,j} p_i^1 p_j^2 \ln(p_i^1 p_j^2 / \\ / p_i^1 p_j^2) = H_h(p^1) + H_h(p^2).$$

Функция $H_h(p)$ с $h = x \ln x$ «лучше» тем, что ее можно доопределить и тогда, когда некоторые $p_i = 0$. Для этого заметим, что $\lim_{x \rightarrow 0} x \ln x = 0$, и продолжим h по непрерывности: $h(0) = 0$. Функ-

ция $-H_h(p) = -\sum_i p_i \ln(p_i/p_i^*)$ играет особую роль в термодинамике — это энтропия. Далее обозначим ее S .

С точки зрения физики выделенный класс образуют цепи Маркова, удовлетворяющие принципу детального равновесия. Стационарное распределение вероятностей p^* называется *точкой детального равновесия*, если в нем

$$q_{ij} p_j^* = q_{ji} p_i^*. \quad (3.36)$$

Соотношение (3.36) можно интерпретировать так: стационарный поток из E_j в E_i равен стационарному потоку из E_i в E_j . Цепь Маркова *удовлетворяет принципу детального равновесия*, если у нее существует стационарное распределение вероятностей p^* , для которого справедливо (3.36).

Принцип детального равновесия (3.36) может рассматриваться как следствие инвариантности фундаментальных уравнений (Ньютона, Шредингера) относительно обращения движений — T -инвариантности. Она имеет место в отсутствие магнитных полей. В неравновесной термодинамике это свойство фундаментальных уравнений называют *микрообратимостью* — в противовес макроскопической необратимости.

Для цепей Маркова, удовлетворяющих принципу детального равновесия, производная по времени H_h приобретает особенно простой вид

$$\dot{H}_h = -\frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} q_{ij} p_j^* \left(h' \left(\frac{p_i}{p_i^*} \right) - h' \left(\frac{p_j}{p_j^*} \right) \right) \left(\frac{p_i}{p_i^*} - \frac{p_j}{p_j^*} \right) \leq 0. \quad (3.37)$$

Последнее неравенство следует из монотонности h' : $h'(x) - h'(y)$ имеет тот же знак, что и $x - y$. При получении (3.37) использована симметричность матрицы $q_{ij}^0 = q_{ij} p_j^* : q_{ij}^0 = q_{ji}^0$ в силу принципа детального равновесия (3.36).

Пусть для цепи Маркова со счетным пространством состояний существует такое стационарное распределение вероятностей p^* , что

$p_i^* > 0$, и для любого начального распределения $p(0)$ со временем $p(t) \rightarrow p^*$ при $t \rightarrow \infty$. Обобщить основные формулы раздела на этот случай очень легко — они просто не меняются.

Для непрерывного пространства состояний в аналогичных предположениях иногда можно получить обобщение заменой суммирования интегрированием. Пусть задано пространство состояний E , стационарное распределение — безатомная мера Γ^* , все интересующие нас распределения абсолютно непрерывны относительно Γ^* , а изменение со временем плотности вероятностей ρ относительно меры Γ^* описывается уравнением

$$\dot{\rho}(x) = \int_E (Q(x, y)\rho(y) - Q(y, x)\rho(x)) d\Gamma^*(y) \quad (Q(x, y) \geq 0). \quad (3.38)$$

Это уравнение — аналог (3.23), полученный заменой суммирования интегрированием.

Будем предполагать, что все выписываемые интегралы сходятся и можно переходить от двойных интегралов к повторным. Запишем условие стационарности Γ^* — аналог (3.24):

$$\int_E (Q(x, y) - Q(y, x)) d\Gamma^*(y) = 0. \quad (3.39)$$

Используя (3.39), можно перейти к уравнениям в форме (3.25):

$$\dot{\rho}(x) = \int_E Q(x, y)(\rho(y) - \rho(x)) d\Gamma^*(y). \quad (3.40)$$

По выпуклой функции одного переменного h построим функционал Ляпунова для (3.38), (3.40): $H_h(\rho) = \int_E h(\rho(x)) d\Gamma^*(x)$,

$$\begin{aligned} \dot{H}_h = \int_E \int_E Q(x, y) [h'(\rho(x))(\rho(y) - \rho(x)) + h(\rho(x)) - \\ - h(\rho(y))] d\Gamma^*(x) d\Gamma^*(y). \end{aligned} \quad (3.41)$$

Для систем, удовлетворяющих принципу детального равновесия, $Q(x, y) = Q(y, x)$, и можно записать:

$$\begin{aligned} \dot{H}_h = -\frac{1}{2} \int_E \int_E Q(x, y) [h'(\rho(x)) - h'(\rho(y))] (\rho(x) - \\ - \rho(y)) d\Gamma^*(x) d\Gamma^*(y). \end{aligned} \quad (3.42)$$

Не будем далее дублировать формулы для конечных цепей Маркова их аналогами для бесконечных пространств состояний — там, где возможно, сделать это нетрудно.

3.3. УРАВНЕНИЯ ДЛЯ СРЕДНИХ ЗНАЧЕНИЙ И ФЛУКТУАЦИИ

Суммируем основные обозначения и предположения.

$\{E_1, \dots, E_n\}$ — пространство состояний конечной цепи Маркова,
 p_i ($i = 1, \dots, n$) — вероятность обнаружить систему в состоянии E_i ,

p — вектор с компонентами p_i , $p_i \geq 0$, $\sum_i p_i = 1$,

$P_{ij}(\tau)$ — вероятность перехода из E_j в E_i за время τ ,

$P(\tau)$ — матрица переходных вероятностей $P_{ij}(\tau)$,

$Q = dP(\tau)/d\tau|_{\tau=0}$ — матрица переходных коэффициентов цепи,

$q_{ij} = dP_{ij}(\tau)/d\tau|_{\tau=0}$, $\sum_i q_{ij} = 0$, $q_{ij} \geq 0$ при $i \neq j$,

p^* — стационарное распределение вероятностей, $p_i^* > 0$, $Qp^* = 0$,

$h(x)$ — гладкая выпуклая функция одного переменного $x \in (0, \infty)$,
 $h''(x) > 0$,

$\xi = h'(x)$ — переменная, сопряженная x ,

$g(\xi) = \xi x(\xi) - h(x(\xi))$ — преобразование Лежандра h , $x(\xi) = g'(\xi)$,

$H_h(p) = \sum_i p_i h(p_i/p_i^*)$ — функция Ляпунова для цепи Маркова,

$\mu_{pi} = \partial H_h(p)/\partial p_i = h'(p_i/p_i^*)$, $p_i = p_i^* g'(\mu_{pi})$,

$G(\mu_p) = \sum_i p_i^* g(\mu_{pi})$ — преобразование Лежандра $H_h(p)$,

$S(p) = -\sum_i p_i \ln(p_i/p_i^*) = -H_{x \ln x}(p)$ — энтропия,

$f_0, f_1, \dots, f_k$ — функции на множестве $\{E_1, \dots, E_n\}$, $f_0 \equiv 1$,

$M_0, M_1, \dots, M_k$ — средние значения: $M_i = \sum_j f_i(E_j) p_j$, $M_0 = 1$,

$M(p)$ — вектор с компонентами $M_1, \dots, M_k$, $M^* = M(p^*)$,

$p^*(M, M_0)$ — квазиравновесное распределение, являющееся решением задачи $H_h(p) \rightarrow \min$, $M_i(p) = M_i$ ($i = 1, \dots, k$), $\sum_j p_j = M_0$,

$H_h(M, M_0) = H_h(p^*(M, M_0))$ — функция условного минимума,

$G_h(\mu_M, \mu_0)$ — ее преобразование Лежандра,

$\mu_{Mi} = \partial H(M, M_0)/\partial M_i$, μ_M — вектор с компонентами μ_{Mi} ($i = 1, \dots, k$),

$\mu_0 = \partial H(M, M_0)/\partial M_0$,

если $h(x) = -\ln x$, то $\xi = -1/x$, $x = -1/\xi$, $g(\xi) = -\ln(-\xi) - 1$, $\xi \in (-\infty, 0)$,

если $h(x) = x \ln x$, то $\xi = \ln x + 1$, $x = g'(\xi) = g(\xi) = \exp(\xi - 1)$, $\xi \in (-\infty, \infty)$.

Предполагается, что граф переходов рассматриваемой цепи ориентированно связан, функции $f_0, f_1, \dots, f_k$ линейно независимы и эволюцию средних значений $M_1, \dots, M_k$ можно описать, основываясь на гипотезе квазиравновесия. Последнее означает, что в интересующей нас области начальных условий распределение вероятностей быстро релаксирует к своему квазиравновесному значению $p^*(M, M_0)$, после чего с хорошей точностью остается квазиравновесным. Распределение $p^*(M, M_0)$ ищется как точка условного минимума $H_h(p)$ при ограничениях $M_i(p) = M_i$ ($i = 1, \dots, k$), $\sum_j p_j = M_0 (=1)$.

Переменные M_0, μ_0 введены из соображений удобства. Получаемые с их участием формулы проще. Тожество $M_0 \equiv 1$ можно учесть на последних этапах для вывода уравнения, связывающего μ_0 и μ_M .

Для применения формализма из разд. 3.1 удобно сначала разбить правые части исходных уравнений через $\mu_{pi} = h'(p_i/p_i^*)$. С этого и начнем, выбрав в качестве отправного пункта уравнения

в форме (3.25): $p_i/p_i^* = g'(\mu_{pi})$,

$$\dot{p}_i = \sum_{j, j \neq i} q_{ij} p_j^* (g'(\mu_{pj}) - g'(\mu_{pi})). \quad (3.43)$$

Вместе с некоторыми формулами будем выписывать их варианты для случаев $h = -\ln x$ и $h = x \ln x$:

если $h = -\ln x$, то

$$\dot{p}_i = \sum_{j, j \neq i} q_{ij} p_j^* (-1/\mu_{pj} + 1/\mu_{pi}), \quad (3.43')$$

если $h = x \ln x$, то

$$\dot{p}_i = \sum_{j, j \neq i} q_{ij} p_j^* (\exp(\mu_{pj} - 1) - \exp(\mu_{pi} - 1)). \quad (3.43'')$$

В точке условного минимума $p^*(M, M_0)$ переменные μ_{pi} можно выразить через μ_{Mi} (см. (3.7)):

$$\mu_{pi} = \mu_0 + \sum_{j=1}^k \mu_{Mj} f_j(E_i). \quad (3.44)$$

Отсюда получаем основные уравнения для средних значений:

$$\begin{aligned} \dot{M}_j = \sum_i f_j(E_i) \dot{p}_i &= \sum_{i, l, i \neq l} f_j(E_i) q_{il} p_i^* \left[g' \left(\mu_0 + \sum_{r=1}^k \mu_{Mr} f_r(E_l) \right) - \right. \\ &\quad \left. - g' \left(\mu_0 + \sum_{r=1}^k \mu_{Mr} f_r(E_i) \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.45)$$

Можно найти еще явное выражение $p^*(M, M_0)$, M , M_0 через μ_M , μ_0 и функцию $G_h(\mu_M, \mu_0)$ — преобразование Лежандра функции условного минимума $H_h(M, M_0)$ — см. (3.8)–(3.10):

$$p_i^*(M, M_0) = p_i^* g'(\mu_{pi}(\mu_M, \mu_0)) = p_i^* g' \left(\mu_0 + \sum_{j=1}^k \mu_{Mj} f_j(E_i) \right). \quad (3.46)$$

Если $h = -\ln x$, то

$$p_i^*(M, M_0) = -p_i^* \left(\mu_0 + \sum_{j=1}^k \mu_{Mj} f_j(E_i) \right)^{-1}, \quad (3.46')$$

если $h = x \ln x$, то

$$p_i^*(M, M_0) = p_i^* \exp(\mu_0 - 1) \exp \sum_{j=1}^k \mu_{Mj} f_j(E_i). \quad (3.46'')$$

В последнем случае логарифм вероятности $p_i^*(M, M_0)$ есть линейная функция «потенциалов» μ_0 , μ_{Mj} . В общем случае для средних значений получаем

$$\begin{aligned} M_0 &= \sum_i p_i^*(M, M_0) = \sum_i p_i^* g' \left(\mu_0 + \sum_{j=1}^k \mu_{Mj} f_j(E_i) \right) = 1, \\ M_j &= \sum_i f_j(E_i) p_i^*(M, M_0) = \sum_i f_j(E_i) g' \left(\mu_0 + \sum_{r=1}^k \mu_{Mr} f_r(E_i) \right). \end{aligned} \quad (3.47)$$

Если $h = -\ln x$, то

$$\begin{aligned} M_0 &= - \sum_i p_i^* \left(\mu_0 + \sum_r \mu_{Mr} f_r(E_i) \right) = 1, \\ M_j &= - \sum_i f_j(E_i) p_i^* \left(\mu_0 + \sum_r \mu_{Mr} f_r(E_i) \right). \end{aligned} \quad (3.47')$$

если $h = x \ln x$, то

$$\begin{aligned} M_0 &= \exp(\mu_0 - 1) \sum_i p_i^* \exp \sum_r \mu_{Mr} f_r(E_i), \\ M_j &= \exp(\mu_0 - 1) \sum_i f_j(E_i) p_i^* \exp \sum_r \mu_{Mr} f_r(E_i). \end{aligned} \quad (3.47'')$$

Если $h = x \ln x$, то с помощью условия $M_0 = 1$ выразим явно μ_0 через μ_M (см. (3.47'')): если $h = x \ln x$, то

$$\exp(1 - \mu_0) = \sum_i p_i^* \exp \sum_{r=1}^k \mu_{Mr} f_r(E_i). \quad (3.48)$$

Найдем значение функции условного минимума $H_h(M, M_0)$ при заданных μ_0, μ_M (3.9):

$$H_h = \sum_i p_i^* h(p_i^*(M, M_0)/p_i^*) = \sum_i p_i^* h \left(g' \left(\mu_0 + \sum_{j=1}^k \mu_{Mj} f_j(E_i) \right) \right). \quad (3.49)$$

Преобразование Лежандра $G_h(\mu_M, \mu_0)$ функции условного минимума $H_h(M, M_0)$ по всему набору переменных M, M_0 есть (см. 3.10))

$$G_h(\mu_M, \mu_0) = G_h(\mu_p(\mu_M, \mu_0)) = \sum_i p_i^* g \left(\mu_0 + \sum_{j=1}^k \mu_{Mj} f_j(E_i) \right). \quad (3.50)$$

Если $h = -\ln x$, то

$$G_h(\mu_M, \mu_0) = - \sum_i p_i^* \ln \left(-\mu_0 - \sum_{j=1}^k \mu_{Mj} f_j(E_i) \right) - 1. \quad (3.50')$$

Особенно просто функция $G_h(\mu_M, \mu_0)$ выглядит при $h = x \ln x$. В этом случае $g' = g$ и $G_h(\mu_M, \mu_0) = M_0$:

$$G_h(\mu_M, \mu_0) = \exp(\mu_0 - 1) \sum_i p_i^* \exp \sum_{j=1}^k \mu_{Mj} f_j(E_i) = M_0. \quad (3.50'')$$

Уравнения (3.43), (3.45) и соотношения (3.44), (3.46), (3.50) являются основными в излагаемом формализме. Дальнейшие упрощения формул могут быть получены для конкретных h . Сильнее всего в явном аналитическом виде можно продвинуться для $h(x) = x^2$. Предлагаем читателю сделать это самостоятельно и, в частности, получить выражения μ_M через M . Если $h = x^2$, то уравнения для средних (3.45) линейны.

Далее в этом разделе рассматривается только случай $h = x \ln x$. Он наиболее важен, так как обычно предполагается, что феноменологическая неравновесная энтропия S с точностью до постоянного

множителя есть значение энтропии $-\sum_i p_i \ln(p_i/p_i^*)$ на квазиравновесном распределении.

Выше уже отмечались упрощения общих формул, возможные при $h = x \ln x$. Именно, используя условие $M_0 = 1$, можно в явном виде выразить μ_0 через μ_M (3.47). Кроме того, преобразование Лежандра функции условного минимума $H_k(M, M_0)$ по совокупности переменных M, M_0 совпадает с функцией $M_0(\mu_M, \mu_0)$ (3.50). Для дальнейших упрощений введем следующую функцию. *Феноменологической неравновесной энтропией* $S(M)$ назовем функцию переменных $M_1, \dots, M_k$, равную значению энтропии $S(p)$ для квазиравновесного распределения (3.46), соответствующего данному набору значений $M_1, \dots, M_k$ и $M_0 = 1$. Подчеркнем, что феноменологическая энтропия рассматривается как функция переменных $M_1, \dots, M_k$, а не M, M_0 . Производные $\partial S / \partial M_i = -\mu_{Mi}$. Обозначим ω преобразование Лежандра функции $-S$ по набору переменных M_i ($i = 1, \dots, k$):

$$\omega(\mu_M) = \sum_{i=1}^k \mu_{Mi} M_i(\mu_M) + S(M(\mu_M)). \quad (3.51)$$

Пользуясь приведенными выше формулами, можно найти явное выражение для $\omega(\mu_M)$:

$$\omega(\mu_M) = 1 + \ln \left(\sum_i p_i^* \exp \sum_{j=1}^k \mu_{Mj} f_j(E_i) \right) = 1 - \mu_0. \quad (3.52)$$

Выразим квазиравновесное распределение вероятностей через феноменологическую энтропию и ее производные:

$$p_i^*(M) = p_i^* \exp \left[-\omega(\mu_M) + \sum_{j=1}^k \mu_{Mj} f_j(E_j) \right] = p_i^* \exp \left[-S(M) + \right. \\ \left. + (M, \nabla_M S(M)) + \sum_{j=1}^k f_j(E_i) \partial S(M) / \partial M_j \right]. \quad (3.53)$$

Каждому состоянию E_i сопоставим распределение вероятностей $p(E_i)$: $p_j(E_i) = \delta_{ij}$. Это распределение соответствует тому случаю, когда система достоверно находится в состоянии E_i : $p_i(E_i) = 1$, $p_j(E_i) = 0$ при $j \neq i$. Можно назвать распределение $p(E_i)$ *чистым состоянием*. Для него $M_r(p(E_i)) = f_r(E_i)$. Энтропия чистого состояния есть $S(p(E_i)) = \ln p_i^*$, $p_i^* = \exp S(p(E_i))$. Чистые состояния являются вершинами стандартного симплекса в R^n ($p_i \geq 0$, $\sum_i p_i = 1$).

Отождествляя E_i и соответствующее чистое состояние $p(E_i)$, обозначим $M_r(E_i) = f_r(E_i)$, $S(E_i) = \ln p_i^*$ и запишем

$$p_i^*(M) = \exp \left[-\omega(\mu_M) + S(E_i) + (\mu_M, M(E_i)) \right] = \\ = \exp \left[S(E_i) - S(M) + (M - M(E_i), \nabla_M S(M)) \right]. \quad (3.54)$$

Эта формула выражает квазиравновесную вероятность обнаружить систему в состоянии E_i при данном значении макроскопических пе-

ременных M через M , $S(M)$, $\mu_M = -\nabla_M S(M)$, энтропию $S(E_i)$ состояния E_i и значения M в этом чистом состоянии. Если $M = M^* = M(p^*)$ — равновесие, то при выбранной нормировке энтропии ($h = x \ln x$) будет $S(M^*) = 0$, а $\mu_M = 0$, поскольку M^* — точка максимума энтропии.

Обычно выбирают другую нормировку энтропии, соответствующую, например, $h = kx(\ln x - 1)$. При такой замене квазиравновесное распределение, естественно, не меняется, но его выражение через S становится другим. Обозначим S^0 энтропию $-H_h$ для $h = x \ln x$, а $S = -H_h$ для $h = kx(\ln x + a)$. Тогда $\mu_{M_i} = -k\partial S^0/\partial M_i$, $S = kS^0 + ka$, $S^0 = (S - ka)/k$, $S(M^*) = ka$ и формула (3.54) принимает вид

$$p_i^*(M) = \exp([-\omega(\mu_M) + S(E_i) + (\mu_M, M(E_i))]/k) = \\ = \exp([S(E_i) - S(M) + (M - M(E_i), \nabla_M S(M))]/k), \quad (3.54')$$

где $\omega(\mu_M) = (\mu_M, M) + S(M(\mu_M))$.

Часто представляет интерес не только эволюция среднего значения, но и поведение при этом среднего квадратичного отклонения и, шире, высших моментов — математических ожиданий

$$M(f_{l_1} \dots f_{l_r}) = \sum_i p_i f_{l_1}(E_i) f_{l_2}(E_i) \dots f_{l_r}(E_i).$$

Возможны два подхода. Если есть основания полагать, что некоторые из $M(f_{l_1} \dots f_{l_r})$ так же, как и средние значения $Mf_i = M_i$, меняются сравнительно медленно и не становятся быстро функциями средних, то это означает неполноту списка макроскопических переменных, и ничего другого не остается, кроме как включить произведения $f_{l_1} \dots f_{l_r}$ в список функций, динамику средних значений которых мы хотим изучить, увеличить соответственно список медленных переменных и воспользоваться уравнениями (3.45) или их аналогами. Если же мы полагаем, что средние значения функций f_i с хорошей точностью определяют и значения высших моментов, то можно оставаться в рамках гипотезы квазиравновесия со списком медленных переменных M_i и получить $M(f_{l_1} \dots f_{l_r})$ как функцию M . Этим мы сейчас и займемся.

Пусть, как и прежде, $S = -H_h$, $h = x \ln x$. Удобнее всего выразить высшие моменты через M с помощью функции $\exp \omega$:

$$M(f_{l_1} \dots f_{l_r}) \doteq \exp(-\omega) \frac{\partial^r \exp \omega(\mu_M)}{\partial \mu_{M_{l_1}} \dots \partial \mu_{M_{l_r}}}. \quad (3.55)$$

Если выбрана другая нормировка энтропии $S = -H_h$, $h = kx(\ln x + a)$, то формула (3.55) принимает вид

$$M(f_{l_1} \dots f_{l_r}) = k^{-r} \exp\left(-\frac{\omega}{k}\right) \cdot \frac{\partial^r \exp(\omega(\mu_M)/k)}{\partial \mu_{M_{l_1}} \dots \partial \mu_{M_{l_r}}}. \quad (3.55')$$

Для математических ожиданий $M((f_{l_1} - M_{l_1}) \dots (f_{l_r} - M_{l_r}))$ можно получить аналогичные формулы с помощью функции ω . Дей-

ствительно, например,

$$M(f_i^2) = \exp(-\omega) \partial^2 \exp \omega / \partial \mu_{Mi}^2 = \partial^2 \omega / \partial \mu_{Mi}^2 + (\partial \omega / \partial \mu_{Mi})^2,$$

откуда $M((f_i - M_{fi})^2) = M(f_i^2) - M_{fi}^2 = \partial^2 \omega / \partial \mu_{Mi}^2$. В общем случае

$$M((f_{l_1} - M_{l_1}) \cdot \dots \cdot (f_{l_r} - M_{l_r})) = \partial^r \omega / \partial \mu_{l_1} \dots \partial \mu_{l_r}. \quad (3.56)$$

Если выбрана нормировка энтропии $S = -H_h$, $h = kx(\ln x + a)$, то вместо (3.56) получаем

$$M((f_{l_1} - M_{l_1}) \cdot \dots \cdot (f_{l_r} - M_{l_r})) = k^{r-1} \partial^r \omega / \partial \mu_{l_1} \dots \partial \mu_{l_r}. \quad (3.56')$$

В формулах (3.55'), (3.56') функция $\omega(\mu_M)$ — преобразование Лежандра — S , S — феноменологическая энтропия: $S = -H_h$ (3.28), $h = kx(\ln x + a)$, $\mu_{Mi} = -\partial S / \partial M_i$, $\omega = (\mu_M, M) + S$. Так, преобразование Лежандра $-S(N, U, V)$ (2.34) по переменным N , U ($V = \text{const}$) есть

$$\omega = -U/T + \sum_i N_i \mu_x^i / T + S. \quad (3.57)$$

Сумма $\sum_i N_i \mu_x^i$ есть свободная энтальпия — термодинамический потенциал Гиббса — $G = H - TS$, поэтому $\omega = PV/T$. В формулы ω входит как функция потенциалов

$$\mu_{Mi} = -\partial S / \partial M_i; \mu_U = -1/T, \mu_{N_i} = \mu_x^i / T. \quad (3.58)$$

Итак, принимая гипотезу квазиравновесия и понимая ее как «принцип» условного минимума функции Ляпунова H_h (3.28) (максимума энтропии), мы получили формулы для квазиравновесного распределения (3.46), (3.54), уравнения эволюции средних значений (3.45), формулы для высших моментов (3.55), (3.56).

В запись уравнений (3.45) входит, однако, слишком много величин — если мы не знаем переходных коэффициентов q_{ij} исходного марковского процесса, то разумно стремиться сгруппировать и переобозначить все неизвестные параметры так, чтобы в уравнения макрокинетики их входило как можно меньше и, с другой стороны, чтобы получилась удобная для качественного и численного анализа форма уравнений.

Замечание об обозначениях. С точки зрения излагаемого формализма в принятых в современной химической термодинамике обозначениях имеется некоторый разнобой. Именно: химические потенциалы определяются как $-T(\partial S / \partial N_i)_{U, V}$, сопряженная внутренней энергией переменная, являющаяся аргументом функций Массье и Планка, есть $1/T = (\partial S / \partial U)_{N, V}$, а когда в качестве аргумента требуется «потенциал», сопряженный объему V , используют давление $P = T(\partial S / \partial V)_{N, U}$. Мы будем всюду применять сопряженные переменные $\mu_{Mi} = -(\partial S / \partial M_i)$ — знак выбран так, чтобы он совпадал со знаком химического потенциала.

Необходимо еще подчеркнуть, что энтропия выделена среди других макроскопических переменных. Все они, кроме энтропии,

являются линейными функциями микроскопического распределения вероятностей. И еще: для их аддитивности при объединении различных частей требуется только отсутствие взаимодействия и неважно отсутствие корреляций — статистическая независимость частей. Энтропия всей системы, однако, при нарушении статистической независимости частей может и не быть суммой их энтропий.

3.4. УРАВНЕНИЯ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ ДИНАМИКИ И МЕТОД ЛОКАЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА

Дифференциальные уравнения используются для описания динамики весьма различных макроскопических объектов: от химических реакций до биологических популяций и экономических объединений. В связи с разнообразностью этих объектов случаи сходства уравнений производят большое впечатление. Так, встречаются утверждения об универсальности закона действия масс: он-де описывает и кинетику химических реакций, и динамику популяций, и еще многое другое. Известно, однако, что закон действия масс не универсален даже в химии, где нередко встречаются неидеальные системы. Потребность в едином формализме тем не менее ощущается.

Здесь мы опишем уравнения макродинамики в форме, предложенной Л. И. Розоноэром. Начнем изложение с общего вида уравнений. Мотивы выбора такой формы записи будут ясны из дальнейшего.

Основные уравнения. Пусть U — выпуклая область в R^n , $S(M)$ — дважды непрерывно дифференцируемая функция $M \in U$, $\mu = -\nabla_M S(M)$, $\mu_i = -\partial S / \partial M_i$, $V \subset R^n$ — выпуклая область, включающая множество значений $\mu(M)$, $0 \in V$, в области $V \times V \subset R^{2n}$ задана дважды непрерывно дифференцируемая функция $\Phi(X, Y)$. Пара (S, Φ) задает систему дифференциальных уравнений в U :

$$\begin{aligned} \dot{M}_i &= [\partial \Phi(X, Y) / \partial Y_i - \partial \Phi(X, Y) / \partial X_i]_{X=\mu(M), Y=0}, \\ \dot{M} &= [\nabla_Y \Phi(X, Y) - \nabla_X \Phi(X, Y)]_{X=\mu(M), Y=0}. \end{aligned} \quad (3.59)$$

Производные здесь берутся в точке $X = \mu(M) = -\nabla_M S$, $Y = 0$. Функция S называется *структурной функцией* системы, $\mu(M)$ — потенциалом, $\Phi(X, Y)$ — кинетической функцией.

Хотя основные преимущества формы (3.59) проявляются при некоторых условиях выпуклости, мы наложим их позднее, рассматривая сначала общий случай. Заметим, что пара (S, Φ) по правым частям (3.59) определяется далеко не единственным образом. Простейшими примерами преобразований, не меняющих правых частей, являются: $S' = S$, $\Phi'(X, Y) = \Phi(X, Y) + \varphi(X + Y)$, φ — произвольная дважды непрерывно дифференцируемая функция с соответствующей областью определения; $S'(M) = S(M) + (M, R)$, $\Phi'(X, Y) = \Phi(X + R, Y)$.

Заметим, что правые части (3.59) можно переписать еще в следующем виде:

$$\dot{M} = -[\nabla_Z \Phi(Z, \mu(M) - Z)]_{Z=\mu(M)}. \quad (3.60)$$

Отсюда сразу вытекает утверждение, составляющее основу метода локального потенциала — своеобразного вариационного принципа для уравнений макроскопической динамики. Пусть $T > 0$, $M(t)$ — гладкая функция t на отрезке $[0, T]$. Построим по $M(t)$ функцию $\varphi_t(Z)$ — локальный потенциал:

$$\varphi_t(Z) = \Phi(Z, \mu(M(t)) - Z) + (\dot{M}(t), Z). \quad (3.61)$$

Функция $M(t)$ тогда и только тогда является решением (3.60), когда для любого $t \in [0, T]$ среди критических точек $\varphi_t(Z)$ есть точка $Z = \mu(M(t))$:

$$[\nabla_Z \varphi_t(Z)]_{Z=\mu(M(t))} = 0 \quad (3.62)$$

— еще одна форма записи (3.59). Если локальный потенциал $\varphi_t(Z)$ — выпуклая функция, то это утверждение может служить основой эффективных вычислительных методов, использующих хорошо разработанные алгоритмы выпуклой оптимизации. В особенности это относится к задаче поиска стационарного состояния. Точка $M \in U$ является неподвижной для (3.59) тогда и только тогда, когда среди критических точек функции

$$\varphi_{st}(Z) = \Phi(Z, \mu(M) - Z) \quad (3.63)$$

есть точка $Z = \mu(M)$: $[\nabla_Z \varphi_{st}(Z)]_{Z=\mu(M)} = 0$.

Линейные законы сохранения. Если для любых $X, Y \in V$ и достаточно малых λ вектор $a \in R^n$ удовлетворяет условию

$$\Phi(X + \lambda a, Y - \lambda a) = \Phi(X, Y), \quad (3.64)$$

то в силу (3.59) $d(a, M)/dt = 0$. Чтобы проверить это, достаточно продифференцировать по λ равенство (3.64) в точке $\lambda = 0$. Если равенство (3.64) имеет место при достаточно малых λ , то ввиду выпуклости V оно справедливо для любого λ тогда, когда обе его части имеют смысл.

Обозначим L' множество векторов a , удовлетворяющих (3.64) для любых $X, Y \in V$ и достаточно малых λ , L'' — ортогональное дополнение L' в R^n .

Заметим, что условие $Z = \mu(M)$ в формулировке метода локального потенциала можно ослабить — достаточно, чтобы критическая точка $\varphi_t(Z)$ лежала в $\mu + L'$: гладкая функция $M(t)$ на отрезке $[0, T]$ является решением (3.59) тогда и только тогда, когда для любого $t \in [0, T]$ среди критических точек локального потенциала $\varphi_t(Z)$ (3.61) найдется элемент $\mu(t) + L'$. Аналогично точка M является неподвижной для (3.59) тогда и только тогда, когда среди критических точек потенциала $\varphi_{st}(Z)$ (3.63) найдется $Z \in \mu(M) + L'$.

Закон действия масс. Пусть задана схема превращений

$$\alpha_{s1}A_1 + \dots + \alpha_{sn}A_n \rightarrow \beta_{s1}A_1 + \dots + \beta_{sn}A_n, \quad (3.65)$$

α_{si}, β_{si} — неотрицательные числа, A_i — символы, каждому символу A_i соответствует переменная $M_i \geq 0$. По этой схеме можно записать систему уравнений закона действия масс, если заданы константы

скорости k_s :

$$\dot{M}_i = \sum_s k_s (\beta_{si} - \alpha_{si}) \prod_k M_k^{\alpha_{sk}}. \quad (3.66)$$

Положим $S = - \sum_k M_k (\ln M_k - 1)$,

$$\Phi(X, Y) = \sum_s k_s \exp \sum_k (\alpha_{sk} X_k + \beta_{sk} Y_k). \quad (3.67)$$

Тогда $\mu_i = \ln M_i$,

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \Phi}{\partial X_i} \right|_{X=\mu, Y=0} &= \sum_s k_s \alpha_{si} \exp \sum_k \alpha_{sk} \mu_k = \sum_s k_s \alpha_{si} \prod_k M_k^{\alpha_{sk}}, \\ \left. \frac{\partial \Phi}{\partial Y_i} \right|_{X=\mu, Y=0} &= \sum_s k_s \beta_{si} \exp \sum_k \alpha_{sk} \mu_k = \sum_s k_s \beta_{si} \prod_k M_k^{\beta_{sk}}, \end{aligned}$$

и уравнения (3.59) совпадают с (3.66). Таким образом, любые уравнения закона действия масс можно записать в виде (3.59). Если некоторые превращения схемы обратимы, то все равно удобно записывать прямое и обратное превращения по отдельности. Заметим, что для закона действия масс функция $\Phi(X, Y)$ выпукла, а $S(M)$ вогнута.

Уравнения химической кинетики с кинетическим законом (2.43) для классических условий принимают вид (3.59), если положить: M_i — количество вещества A_i ($= N_i$), $S = -G$, где G — соответствующая термодинамическая функция Ляпунова, $\mu_i = m^i = \partial G / \partial N_i$ — безразмерные псевдопотенциалы, кинетическая функция Φ представляется как сумма по стадиям $\sum_s \Phi_s$,

$$\begin{aligned} \Phi_s(X, Y) &= V(X + Y) \varphi_s(X + Y) \left[\exp \sum_i (\alpha_{si} X_i + \beta_{si} Y_i) + \right. \\ &\quad \left. + \exp \sum_i (\beta_{si} X_i + \alpha_{si} Y_i) \right], \end{aligned} \quad (3.68)$$

где V и φ_s представлены как функции псевдопотенциалов m : $V(m, \text{const})$, $\varphi_s(m, \text{const})$; $V(X + Y)$, $\varphi_s(X + Y)$ — значения этих функций при $m = X + Y$. Здесь функция Φ симметрична: $\Phi(X, Y) = \Phi(Y, X)$.

Уравнения для цепи Маркова могут быть записаны аналогичным образом. Пусть $M_i = p_i$, $S = -H_h = - \sum_i p_i^* h(p_i/p_i^*)$,

$$\Phi(X, Y) = \sum_{i, j, i \neq j} q_{ij} p_j^* g(X_j + Y_j). \quad (3.69)$$

Тогда $\mu_i = h^i(p_i/p_i^*)$, $p_i = p_i^* g'(\mu_i)$,

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \Phi}{\partial X_k} \right|_{X=\mu, Y=0} &= \sum_{j, j \neq k} q_{jk} p_k^* g'(\mu_k) = \sum_{j, j \neq k} q_{jk} p_j, \\ \left. \frac{\partial \Phi}{\partial Y_k} \right|_{X=\mu, Y=0} &= \sum_{j, j \neq k} q_{kj} p_j^* g'(\mu_j) = \sum_{j, j \neq k} q_{kj} p_j, \end{aligned}$$

и уравнения (3.59) при указанных S , Φ совпадают с уравнениями (3.23) для распределения вероятностей. Здесь мы использовали обозначения предыдущего раздела, g — преобразование Лежандра функции h . Заметим, что и в этом случае функция $\Phi(X, Y)$ выпукла, а $S(M)$ вогнута.

Уравнения для средних значений (3.45) также допускают запись в форме (3.59). Положим $S(M) = -H_h(M)$, где $H_h(M)$ — функция условного минимума. Определим кинетическую функцию:

$$\Phi(X, Y) = \sum_{i,j,i \neq j} q_{ij} p_j^* g \left(\mu_0(X+Y) + \sum_{r=1}^n (X_r f_r(E_j) + Y_r f_r(E_i)) \right), \quad (3.70)$$

где $\mu = -\nabla_M S(M)$ ($=\mu_M$), $\mu_0(\mu_M)$ — зависимость μ_0 от μ_M в силу первого уравнения (3.47) ($M_0=1$), $\mu_0(X+Y)$ — значение функции $\mu_0(\mu_M)$ при $\mu_M = X+Y$. Вычисляя производные Φ , убеждаемся, что уравнения макроскопической динамики (3.59) с кинетической функцией Φ (3.69) совпадают с уравнениями (3.45), описывающими эволюцию средних значений.

Функция $S(M) = -H_h(M)$ снова вогнута, но функция $\Phi(X, Y)$ (3.69) уже не всегда выпукла: $\mu_0(\mu_M)$ может не быть выпуклой функцией. Тем не менее $\Phi(X, Y)$ (3.69) всегда выпукла на многообразиях $X+Y = \text{const}$. Для уравнений химической кинетики с кинетическим законом (2.43) функция $\Phi(X, Y)$ симметрична. В общем случае уравнений для средних значений это уже не всегда так, функция $\Phi(X, Y)$ (3.70) удовлетворяет только более слабому условию $\Phi(X, 0) = \Phi(0, X)$. Это следствие стационарности p^* — равенства (3.24).

Микрообратимость и нелинейные соотношения Онсагера. Если выполнен принцип детального равновесия (3.36) $q_{ij} p_j^* = q_{ji} p_i^*$, то функция $\Phi(X, Y)$ (3.70) симметрична:

$$\Phi(X, Y) = \Phi(Y, X). \quad (3.71)$$

Таким образом, если есть основания предполагать наличие микрообратимости и справедливость принципа детального равновесия для исходного микроописания, то уравнения макроскопической динамики всегда могут быть записаны в форме (3.59) с симметричной функцией Φ (3.71). Условия симметричности (3.71) можно назвать *нелинейными соотношениями Онсагера*.

Условия выпуклости. Исходя из подсказки, даваемой нам уравнениями для средних значений, далее предполагаем выполненными следующие условия.

1. $S(M)$ — вогнутая функция.
2. $S(M)$ строго вогнута во втором приближении на любом линейном многообразии вида $L'' + M$:

$$\sum_{i,j} l_i (\partial^2 S(M) / \partial M_i \partial M_j) l_j > 0 \quad (3.72)$$

при $l \in L''$, $l \neq 0$, $M \in U$.

3. Функция $\Phi(X, Y)$ выпукла на любом линейном многообразии, задаваемом условием $X + Y = \text{const}$.

4. Функция

$$\theta_{XYa}(\lambda) = \Phi(X + \lambda a, Y - \lambda a) \quad (3.73)$$

строго выпукла во втором приближении, если $a \in L'' : \theta''_{XYa}(\lambda) > 0$ ($X, Y \in V, X + \lambda a, Y - \lambda a \in V, a \in L'', a \neq 0$).

Система называется *регулярной*, если выполнены условия 1—4. Все описанные выше системы, кроме уравнений химической кинетики, регулярны всегда. Уравнения химической кинетики вдали от фазовых переходов обычно тоже регулярны.

В пояснении нуждается только условие 4. Рассматривая кинетическую функцию уравнений для средних значений (3.70), убеждаемся, что для нее $\theta_{XYa}(\lambda)$ есть сумма с положительными коэффициентами функций вида $g(\alpha + \beta\lambda)$. Если $a \notin L'$, то не во всех слагаемых $\beta = 0$. Из строгой выпуклости g ($g''(\xi) > 0$) получаем строгую выпуклость θ_{XYa} ($a \in L''$).

Термодинамическое поведение и сбалансированность. Вычислим производную S в силу системы (3.59):

$$\begin{aligned} \dot{S}(M) &= (\mu, \nabla_X \Phi(X, Y) - \nabla_Y \Phi(X, Y))_{X=\mu, Y=0} = \\ &= \frac{d}{d\lambda} \Phi(\lambda\mu, (1 - \lambda)\mu)_{\lambda=1}. \end{aligned} \quad (3.74)$$

Таким образом, знак $\dot{S}$ определяется знаком производной функции $\theta(\lambda) = \theta_{0\mu\mu}(\lambda)$ в точке $\lambda = 1$. Если функция $\theta(\lambda)$ выпукла, то $\theta'(1) \geq \theta(1) - \theta(0)$. Заметим, что $\theta(1) - \theta(0) = \Phi(\mu, 0) - \Phi(0, \mu)$. Итак, для выпуклых $\theta(\lambda)$ достаточным условием возрастания S вдоль решений является неравенство

$$\Phi(X, 0) \geq \Phi(0, X). \quad (3.75)$$

Будем говорить, что *система сбалансированна*, если

$$\Phi(X, 0) = \Phi(0, X). \quad (3.76)$$

Мы уже видели, что кинетическая функция (3.70), с помощью которой записываются уравнения для средних значений, этому равенству удовлетворяет. Пусть система регулярна и выполнено неравенство (3.75). В этом случае $\dot{S} = 0$ только тогда, когда $\Phi(\mu, 0) = \Phi(0, \mu)$ и функция $\theta(\lambda) = \theta_{0\mu\mu}(\lambda)$ постоянна на отрезке $[0, 1]$, последнее — ввиду выпуклости $\theta(\lambda)$. В силу регулярности функция $\theta_{XYa}(\lambda)$ может не быть строго выпуклой только при $a \in L'$. Отсюда $\dot{S}(M) = 0$ тогда и только тогда, когда $\mu(M) \in L'$, т. е. является балансным вектором: $\Phi(X + \lambda\mu(M), Y) = \Phi(X, Y + \lambda\mu(M))$ в тех случаях, когда обе части равенства имеют смысл. В каждом инвариантном линейном многообразии на множестве вида $(M^0 + L'') \cap U$ такая точка M , что $\mu(M) \in L'$, единственна, если существует. Это точка максимума S . Ее единственность следует из строгой вогнутости S на линейных многообразиях $M^0 + L''$ (3.72).

Во всех практически интересных случаях точка максимума S в $(M^0 + L'') \cap U$ существует.

Итак, для регулярных систем имеется три условия «термодинамичности» — существование функции Ляпунова, единственности и устойчивости равновесия. Перечислим эти условия в порядке усиления требований, предъявляемых к системе: $\Phi(X, 0) \geq \Phi(0, X)$, $\Phi(X, 0) = \Phi(0, X)$ и, наконец, $\Phi(X, Y) = \Phi(Y, X)$. Ввиду имеющегося в определении S , Φ произвола Φ может исходно не удовлетворять ни одному из этих условий, хотя после преобразования для новой функции Φ' какое-нибудь из них уже будет выполнено. Выше указано два простейших преобразования, не изменяющих уравнений. Первое из них, $S' = S$, $\Phi'(X, Y) = \Phi(X, Y) + \varphi(X + Y)$, сохраняет справедливость или несправедливость условий термодинамичности. Второе, $S'(M) = S(M) + (M, R)$, $\Phi'(X, Y) = \Phi(X + R, Y)$, $R = \text{const}$, позволяет несколько обобщить их. Именно: пусть существует такой вектор R , что функция $\Phi'(X, Y) = \Phi(X + R, Y)$ определена на множестве $V' \times V'$ и выполнено одно из следующих условий:

$$\Phi(X + R, 0) \geq \Phi(R, X), \quad (3.77)$$

$$\Phi(X + R, 0) = \Phi(R, X), \quad (3.78)$$

$$\Phi(X + R, Y) = \Phi(Y + R, X). \quad (3.79)$$

Тогда для функции $\Phi'(X, Y) = \Phi(X + R, Y)$ выполнено одно из соответствующих условий (3.75), (3.76), (3.71) и в предположении регулярности функция $S' = S + (M, R)$ убывает на решениях (3.59). Здесь $V' = V - R$ — множество значений потенциала $\mu' = \nabla_M S'(M)$. Предполагается, что первоначально функция Φ задана на более широком, чем V , множестве — так, чтобы в (3.77)–(3.79) для любых $X, Y \in V'$ правые и левые части имели смысл. Вообще, часто естественная область определения $\Phi(X, Y)$ — все R^{2n} .

Условие (3.71), (3.79) — следствие микрообратимости. Условие (3.76), (3.78) должно быть выполнено тогда, когда предполагается, что эргодическая цепь Маркова — в достаточной степени адекватная модель микроописания. Свое название условие сбалансированности унаследовало от комплексно сбалансированных систем химической кинетики. В действительности его значение как макроскопического следствия общих свойств микроописания — марковости и эргодичности — намного шире. Следующее условие (3.75), (3.77) достаточно для термодинамического поведения регулярной системы и является очевидным обобщением сбалансированности.

Упражнение. Докажите, что из условия симметричности (3.71) следует вещественность собственных чисел матрицы линейного приближения (3.59) в точке равновесия $M^0 \in U$.

Указание. Матрица линейного приближения самосопряжена относительно скалярного произведения в L'

$$\langle a | b \rangle = - \sum_{i,j} a_i (\partial^2 S / \partial M_i \partial M_j) b_j. \quad (3.80)$$

Замечание. В использовании метода локального потенциала наиболее существенны условия выпуклости. Регулярная система не обязательно сбалансированна. В частности, все системы закона действия масс регулярны.

3.5. ПРИМЕЧАНИЯ И БИБЛИОГРАФИЯ

Существует немало различных форм гипотезы о подстройке микроскопических переменных к макроскопическим. В некоторых случаях адекватной оказывается гипотеза локального равновесия — предположение о точной равновесности распределений микропеременных в каждый момент времени в окрестности каждой точки пространства. В ее рамках, однако, невозможно описать уже вязкость и теплопроводность [1, с. 30]. Распределение, реализующее условный максимум энтропии, далеко не всегда является локально-равновесным.

Детальной разработке гипотезы квазиравновесия с различием квазиравновесного и истинного неравновесного распределений посвящены работы Д. Н. Зубарева [2]. В них исходным пунктом анализа является уравнение Лиувилля — классическое или квантовое, а способ использования ансамблей максимальной энтропии несколько сложнее изложенного в разд. 3.3.

В своей классической работе [3] Н. Н. Боголюбов отмечал существование аналогии между процедурой исключения микропеременных и методами усреднения, применяемыми в нелинейной механике [4, 5]. С исключением быстрых переменных связано также другое направление исследований, идущее от теоремы Тихонова и приближения квазистационарности [6, 7]. Аналогии здесь, однако, неполные — системы статистической физики очень велики и возможность макроскопического описания с этим связана. Бесконечные системы иногда обладают свойствами, которых трудно ожидать, основываясь на рассмотрении их конечных аналогов. Яркий пример тому — эргодические свойства бесконечного идеального газа, изученные в работе К. Л. Волковысского и Я. Г. Синая [8] (см. также [9, гл. 9]).

Макроскопическое описание возможно только при специальном виде начальных условий. Примером такого ограничения, налагаемого на начальное состояние, является условие ослабления корреляций [3, (8.14)].

Обсуждение проблемы перехода к макроскопическому описанию см. также в монографиях [10—15].

Роль ансамблей максимальной энтропии для равновесной статистической физики была ясна уже Гиббсу, но особенно подчеркнута она Е. Т. Джейнсом [16], см. также [17]. Наше изложение следует в основном работе Л. И. Розоноэра [18].

Основным аппаратом главы является преобразование Лежандра и его использование для решения экстремальных задач с выпуклыми функциями и линейными ограничениями. Подробное изложение дано в [19]. Просто и ясно о теории преобразования Лежандра применительно к задачам механики рассказано в книге [20] (приложения к химической термодинамике см. в [21]).

Изложение теории марковских цепей в разд. 3.2 может оказаться недостаточно подробно для первого знакомства с ними. Необходимые пояснения можно найти в учебниках по теории вероятностей и слу-

чайным процессам [22, 23]. Прекрасное введение в эту теорию дано в книге [24]. Что же касается марковских процессов с бесконечным пространством состояний, то единственная цель раздела — предложить уравнения, аналогичные изучаемым для конечных цепей. Это не может служить даже введением в теорию таких процессов [25—27].

Эргодическая теорема для конечных цепей Маркова имеет неожиданно прямое приложение в химической кинетике. Пусть механизм реакции содержит только элементарные реакции вида $\alpha_{i_s} A_{i_s} \rightarrow \dots$, т. е. у каждой элементарной реакции только одно исходное вещество, правда, быть может, не в единственном экземпляре, например $2A_1 \rightarrow A_2$, $2A_2 \rightarrow A_1 + A_3$. Прямая и обратная реакции рассматриваются по отдельности, некоторые реакции могут быть и необратимы. Пусть скорость $w_s \geq 0$ реакции $\alpha_{i_s} A_{i_s} \rightarrow \dots$, есть гладкая монотонная функция концентрации c_{i_s} обращающаяся в нуль в нуль, а в остальном — произвольная. Предположим также, что существует одно балансное соотношение $\sum_i a_i N_i = \text{const}$ с положительными коэффициентами $a_i > 0$, и реакция идет при постоянном объеме. Запишем уравнения кинетики в переменных $x_i = a_i c_i$: $dx_i/dt = \sum_s \gamma_{si} w_s(c_{i_s}) a_i$. Нетрудно проверить, что матрица $q_{ij} = \partial(dx_i/dt)/\partial x_j$ обладает всеми свойствами матрицы переходных коэффициентов марковской цепи: $q_{ii} \leq 0$, $q_{ij} \geq 0$ при $i \neq j$, $\sum_i q_{ij} = 0$ для любого j . Поэтому если $x^1(t)$, $x^2(t)$ — решения уравнения кинетики с одинаковым значением баланса $\sum_i x_i^1 = \sum_i x_i^2$, то расстояние (3.26) между ними со временем не увеличивается, а если наложить дополнительные условия ориентированной связности графа переходов и положительности производной $dw_s/dc_{i_s} > 0$ при $c_{i_s} > 0$, то $\|x^1(t) - x^2(t)\| \rightarrow 0$ при $t \rightarrow \infty$. Здесь примечательно, что наблюдается «квазитермодинамическое» поведение системы без каких-либо ограничений на константы, поэтому полученный результат может быть применен и к открытым системам, например к системе промежуточных соединений на поверхности катализатора при постоянном неравновесном составе газа над поверхностью. Описанные механизмы реакций естественно назвать механизмами без взаимодействия. Квазитермодинамические свойства таких механизмов впервые были отмечены в работах [28, 29], а существование для них аналога функции Ляпунова и связь с эргодической теоремой — в [30].

Обобщение эргодической теоремы на конечные цепи Маркова с переходными коэффициентами, зависящими от времени, очевидно — расстояние между любыми двумя решениями в метрике (3.26) будет монотонно стремиться к нулю, если предположить, что коэффициенты q_{ij} ограничены и для ориентированно связного графа переходов отделены от нуля: $q_{ij}(t) > \alpha > 0$. Это даже излишне сильное предположение. Можно дать и более широкое обобщение эргодической теоремы, отказываясь как от постоянства коэффициентов,

так и от формулы полной вероятности — линейного баланса $\sum_i p_i = 1$.

Приведем здесь формулировку этой теоремы. Ее доказательство изложено в приложении, следуя работе [31]. Оно основано на теории положительных матриц [32]. Пусть K — компактное множество положительных $n \times n$ -матриц и задана последовательность $k(m) \in K$ ($m = 1, 2, \dots$). Для двух неотрицательных векторов $x, y \in R^n$ ($x_i, y_i \geq 0, i = 1, \dots, n$) рассмотрим последовательности $x^m = k(m)x^{m-1}, y^m = k(m)y^{m-1}, x^0 = x, y^0 = y$.

Теорема 3.2. *Для любого $\varepsilon > 0$ существует такое натуральное $m(\varepsilon)$, что для любой последовательности $k(m) \in K$ и произвольных неотрицательных векторов $x, y \in R^n$ ($x, y \neq 0$)*

$$\left\| \frac{x^m}{\|x^m\|} - \frac{y^m}{\|y^m\|} \right\| < \varepsilon \text{ при } m > m(\varepsilon). \quad (3.81)$$

Конструкция функций Ляпунова H_h , используемых для исключения микроскопических переменных, заимствована из работы [33] (см. также [34, 35]). Марковские цепи как модель статистической физики использовались уже в работе Эренфестов [36]. Там же были отчетливо определены грубые функции распределения. Именно для грубой функции распределения возможно марковское описание (3.20), (3.25), (3.38), (3.40). Дальнейшее развитие идеи грубого описания дано в ряде работ [10—14, 37].

Вопрос о выделенности энтропии среди других мер неопределенности исследован в теории информации весьма подробно [38—40].

Раздел 3.4 основан на статье [18] и последующих работах В. Н. Орлова и Л. И. Розоноэра [41—44]. Метод локального потенциала в неравновесную термодинамику был введен И. Пригожиным [45]. Для уравнения теплопроводности он детально разобран в книге [46]. Идея сбалансированности восходит к работам по комплексно сбалансированным химическим системам [47, 48].

Автор убежден, что лучший способ понять неравновесную термодинамику вдали от фазовых переходов состоит в последовательном изучении «термодинамики» конечных цепей Маркова, хотя у пуритански настроенного математика такой подход может вызвать недоверие. Тем не менее следует отметить, что все известные уравнения неравновесной термодинамики и кинетики могут быть получены с помощью принципа условного максимума энтропии при данных значениях макроскопических переменных. При таком подходе основная сложность состоит в правильном выборе набора макроскопических переменных. Так, для учета эффектов «памяти» в качестве набора макроскопических переменных можно выбрать не $M(t)$, а всю функцию $M(\tau)$ ($\tau \leq t$) и искать условный максимум энтропии при заданной зависимости $M(\tau)$ ($\tau \leq t$) [2, 27.2]. Другой путь детализации макроскопического описания — включение в список макроскопических переменных наряду с M_i их производных $\dot{M}_i, \ddot{M}_i, \dots$ и шире — термодинамических потоков [49—51].

Мы изучали общий вид уравнений макрокинетики. Детальное изложение вывода из уравнения Больцмана уравнений кинетики для конкретных физико-химических систем дано в книге [52].

ЛИТЕРАТУРА

1. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1978. 528 с. Серия «Теоретическая физика», т. 10.
2. Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 415 с.
3. Боголюбов Н. Н. Проблемы динамической теории в статистической физике.— В кн.: Боголюбов Н. Н. Избранные труды по статистической физике. М.: Изд-во МГУ, 1979, с. 5—114.
4. Крылов Н. М., Боголюбов П. Н. Введение в нелинейную механику. Киев: Изд-во АН УССР, 1937. 364 с.
5. Боголюбов Н. Н., Митропольский Ю. А. Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний. М.: Наука, 1974. 503 с.
6. Васильева А. Б., Бутузов В. Ф. Асимптотические разложения решений сингулярно возмущенных уравнений. М.: Наука, 1973. 272 с.
7. Васильев В. Н., Вольперт А. П., Худяев С. И. О методе квазистационарных концентраций для уравнений химической кинетики.— Журн. вычислит. математики и мат. физики, 1973, т. 13, № 3, с. 683—697.
8. Волковисский К. Л., Синай Я. Г. Эргодические свойства идеального газа с бесконечным числом степеней свободы.— Функцион. анализ и его прил., 1971, т. 5, № 5, с. 19—21.
9. Корнфельд Н. П., Синай Я. Г., Фомин С. В. Эргодическая теория. М.: Наука, 1980. 384 с.
10. Кац М. Вероятность и смежные вопросы в физике. М.: Мир, 1965.
11. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: Изд-во Иностран. лит-ры, 1960. 127 с.
12. Пригожин И. Неравновесная статистическая механика. М.: Мир, 1964. 314 с.
13. Гроот С. де, Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.
14. Крылов Н. С. Работы по обоснованию статистической физики. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1950.
15. Гуров К. П. Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. М.: Наука, 1978. 128 с.
16. Janes E. T. Information theory and statistical mechanics.— In: Stat. Physics. Brandeis Lect., 1963, v. 3, p. 160—185.
17. Трайбус М. Термостатика и термодинамика. М.: Энергия, 1970. 502 с.
18. Розеноэр Л. И. Термодинамика необратимых процессов вдали от равновесия.— В кн.: Термодинамика и кинетика биологических процессов. М.: Наука, 1980, с. 169—186.
19. Рокафеллар Р. Выпуклый анализ. М.: Мир, 1973. 469 с.
20. Арнольд В. И. Математические методы классической механики. М.: Наука, 1974. 432 с.
21. Мюнстер А. Химическая термодинамика. М.: Мир, 1971.
22. Розанов Ю. А. Случайные процессы. Краткий курс. М.: Наука, 1979. 184 с.
23. Боровков А. А. Теория вероятностей. М.: Наука, 1976. 352 с.
24. Кемени Дж., Снелл Дж. Конечные цепи Маркова. М.: Наука, 1970. 271 с.
25. Дынкин Е. Б. Марковские процессы. М.: Физматгиз, 1963.
26. Дынкин Е. Б. Основания теории марковских процессов. М.: Физматгиз, 1959.
27. Гихман И. И., Скороход А. В. Теория случайных процессов. Т. 1. М.: Наука, 1971. 664 с. Т. 2. Там же, 1973. 640 с. Т. 3. Там же, 1975. 496 с.
28. Вольперт А. И., Гельман Е. А., Иванова А. Н. Некоторые вопросы качественной теории дифференциальных уравнений на графах. Черноголовка, 1975. Препринт/ОИХФ АН СССР.
29. 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.
30. Быков В. И., Горбань А. Н. Квазитермодинамичность реакций без взаимодействия различных веществ.— Журн. физ. химии, 1983, т. 57, № 12, с. 2942—2948.
31. Простейшее уравнение математической экологии/Горбань А. Н., Охонин В. А., Садовский М. Г., Хлебопос Р. Г. Красноярск, 1980. 38 с. Препринт/ИЛИД СО АН СССР.
32. Гантмахер Ф. Р. Теория матриц. М.: Наука, 1967, с. 354—365.

33. Хасегава Х. Связь Н-теоремы с принципом минимума продукции энтропии.— В кн.: Термодинамика и кинетика биологических процессов. М.: Наука, 1980, с. 44—58.
34. Lebowitz J. L., Bergmann P. G. Irreversible Gibbsian ensembles.— *Ann. Phys.*, 1957, N 1, p. 1—23.
35. Morimoto T. Markov processes and the H-theorem.— *J. Phys. Soc. Jap.*, 1963, v. 18, p. 328—331.
36. Ehrenfest P., Ehrenfest T. Begriffliche Grundlagen der statistische Auffassung in der Mechanik.— In: *Enzkl. math. Wiss.* Bd 4, 4 Teilband, 1911.
37. Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М.: Изд-во иностр. лит., 1947.
38. Фаддеев Д. К. К понятию энтропии конечной вероятностной схемы.— *Успехи мат. наук*, 1956, т. 11, № 1, с. 227—231.
39. Daroczy Z. Generalized information functions.— *Information and Control*, 1970, v. 16, N 1, p. 36—51.
40. Яглом А. М., Яглом И. М. Вероятность и информация. М.: Наука, 1973, с. 128—136.
41. Орлов В. Н., Розеноэр Л. И. Вариационный принцип для уравнений макроскопической динамики и его применение в химической кинетике.— *Журн. вычислит. математики и мат. физики*, 1981, т. 21, № 5, с. 1192—1205.
42. Орлов В. Н., Розеноэр Л. И. Метод локального потенциала для поиска стационарных состояний уравнений химической кинетики.— *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1980, v. 15, N 4, p. 130—135.
43. Orlov V. N. Kinetics equations with a complex balanced stationary point.— *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1980, v. 14, N 2, p. 149—154.
44. Орлов В. Н. Методы макроскопического описания и исследования кинетики сложных систем: Дис. ... канд. физ.-мат. наук/Ин-т проблем управления. М., 1980. 133 с.
45. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с.
46. Беляев Н. М., Рядно А. А. Методы теории теплопроводности. Ч. 1. М.: Высшая школа, 1982, с. 222—289.
47. Horn F., Jackson R. General mass action kinetics.— *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 1972, v. 47, N 2, p. 81—116.
48. Feinberg M. Complex balancing in general kinetics systems.— *Arch. Rat. Mech. Anal.*, 1972, v. 49, N 3, p. 187—194.
49. Grad H. On the kinetic theory of rarefied gases.— *Comm. Pure and Appl. Math.*, 1949, v. 2, N 4, p. 331—407. (Русск. перевод: *Механика*, 1952, вып. 4, 5).
50. Коган А. М., Розеноэр Л. И. О макроскопическом описании кинетических процессов.— *Докл. АН СССР*, 1964, т. 158, № 3, с. 566—569.
51. Коган А. М. Вывод уравнений гравовского типа и изучение их релаксационных свойств методом максимизации энтропии.— *Прикл. математика и механика*, 1965, т. 29, № 1, с. 122—133.
52. Алексеев Б. В. Математическая кинетика реагирующих газов. М.: Наука, 1982. 424 с.

ГЛАВА 4

БАЛАНСНЫЕ МНОГОГРАННИКИ

4.1. ОСНОВНЫЕ ПРЕДПОЛОЖЕНИЯ

Сформулируем условия, которые предполагаются выполненными на протяжении этой и следующей глав.

Рассматриваются химические реакции в закрытой гомогенной системе при одном из классических условий: $U, V = \text{const}$; $H, P = \text{const}$; $T, V = \text{const}$; $T, P = \text{const}$. Условия предполагаются фиксиро-

рованными, а соответствующие значения постоянных — заданными.

Список веществ — $A_1, \dots, A_n$. Каждому A_i соответствует вещественная переменная N_i — количество A_i в системе (моль). Вектор N с координатами N_i — вектор состава. Пространство составов — n -мерное линейное пространство с выделенной системой координат. Будем обозначать пространство составов E .

Вектор состава полностью определяет состояние системы при фиксированных условиях и заданных значениях постоянных.

Возможные изменения состава в ходе реакции не являются произвольными. Каков бы ни был механизм реакции, выполняются ограничения:

а) количество любого вещества не может быть отрицательным: $N_i \geq 0$;

б) количество каждого элемента (моль) в закрытой системе не изменяется.

При необходимости к законам сохранения количеств элементов добавляются другие балансы, например закон сохранения заряда. Предполагается заданным список балансных соотношений $B_1, \dots, B_k$. Каждому B_i сопоставляется линейный закон сохранения — линейная функция $b_i(N) = \sum_j a_{ij}^i N_j$. Функции b_i предполагаются линейно независимыми. Это означает, что строки матрицы a_{ij}^i линейно независимы. Добиться независимости при ее отсутствии просто — достаточно исключить из списка $B_1, \dots, B_k$ «лишние» законы сохранения, пока не получится линейно независимый набор.

k -мерный вектор с координатами b_i обозначим b , $b = b(N) = aN$. Пространство векторов b будем обозначать Λ .

Условие положительности:

$$\sum_i a_{ij}^i > 0 \quad (j = 1, \dots, n). \quad (4.1)$$

Иногда (4.1) не выполняется, но для некоторого набора чисел $\lambda_i \neq 0$ ($i = 1, \dots, k$)

$$\sum_i \lambda_i a_{ij}^i > 0 \quad (j = 1, \dots, n). \quad (4.2)$$

Переходя от b_i к функциям $b_i' = \lambda_i b_i$, $a_{ij}' = \lambda_i a_{ij}^i$, получим набор балансных соотношений, для которого выполнено условие положительности (4.1). При необходимости a можно считать положительной матрицей (все $a_{ij}' > 0$).

Система уравнений и неравенств

$$b_i(N) = b_i^0 = b_i(N^0) \quad (i = 1, \dots, k) \quad (\text{т. е. } b(N) = b^0 = b(N^0)), \quad (4.3)$$

$$N_j \geq 0 \quad (j = 1, \dots, n) \quad (\text{т. е. } N \geq 0) \quad (4.4)$$

определяет для каждого $N^0 \geq 0$ ограниченный многогранник $D(b^0)$ (балансный многогранник). Его ограниченность — следствие условия положительности (4.1).

Наименьшее по включению линейное многообразие, содержащее $D(b^0)$, обозначается $\text{Aff } D(b^0)$, относительная внутренность $D(b^0)$ (его

внутренность в $\text{Aff } D(b^0) - \text{ri } D(b^0)$, относительная граница $D(b^0) \setminus \text{ri } D(b^0)$ этого многогранника — $\text{гд } D(b^0)$.

Задана выпуклая функция $G(N)$ — термодинамическая функция Ляпунова. Она определена при $N \geq 0$ ($N_i \geq 0, i = 1, \dots, n$) и может принимать как конечные, так и бесконечные значения. Функция G обладает следующими свойствами.

1. G — замкнутая функция. Это означает, что надграфик G — множество пар $\text{Epi } G = \{(N, g) | N \geq 0, g \geq G(N)\}$ — замкнуто в $E \times R$.

2. Строго выпукла в каждом балансном многограннике D — ли для какого конечного g не существует отрезка прямой в D , на котором G постоянна и равна g .

3. На каждом балансном многограннике G достигает минимума в его относительно внутренней точке N^* : $N^* \in \text{ri } D$.

4. Вершины D — точки локального максимума G , строгого, если значение G в данной вершине конечно.

5. Множество $\text{dom } G = \{N | N \geq 0, G(N) < \infty\}$ есть пересечение положительного ортанта ($N \geq 0$) с открытым подмножеством E . Функция G непрерывна в $\text{dom } G$.

6. Если $N_i > 0, N_j \geq 0, (j \neq i), G(N) < \infty$, то существует частная производная $m^i = \partial G / \partial N_i, m^i(N) \rightarrow -\infty$ при $N_i \rightarrow 0, G(N) < g < \infty$ для любого $g < \infty$.

7. $G(N)$ дважды непрерывно дифференцируема в положительных точках $N > 0$ ($N_i > 0, i = 1, \dots, n$) при $G(N) < \infty$.

8. Пусть вектор N таков, что $N > 0, G(N) < \infty$. Тогда квадратичная форма с матрицей коэффициентов $(\partial^2 G / \partial N_i \partial N_j)_N$ положительно определена на линейном подпространстве в E , задаваемом уравнениями $\sum_i a_{ij}^i x_i = 0 \quad (j = 1, \dots, k)$ — ядре матрицы a . Если $\sum_j a_{ij}^i x_i = 0 \quad (j = 1, \dots, k)$ и хотя бы одно $x_i \neq 0$, то

$$\sum_{i,j} x_i (\partial^2 G / \partial N_i \partial N_j)_N x_j > 0. \quad (4.5)$$

Следующее предположение об ограничениях относится к химическим подсистемам данной системы, содержащим меньшее количество веществ. Оно состоит в том, что все сформулированные предположения верны также и для сокращенных систем с меньшим списком веществ. При этом G для сокращенной системы совпадает с ограничением G исходной системы, а матрица a' балансов сокращенной системы — с матрицей, полученной из a удалением соответствующих столбцов.

Исключая тривиальные случаи, предполагаем далее, что $\text{dom } G \neq \emptyset$, и рассматриваемые балансные многогранники имеют непустое пересечение с $\text{dom } G$.

Термодинамически допустимым путем называется такая функция $N = \varphi(\tau)$ ($\tau \in [0, 1]$), что $b_i = \sum_j a_{ij}^i \varphi_j(\tau) = \text{const}, N_i = \varphi_i(\tau) = 0$ для любых $i, \tau \in [0, 1]$, функция $G(\varphi(\tau))$ — невозрастающая.

Любой термодинамически допустимый путь останется таковым, если заменить функцию G на $G' = F(G)$, где F — монотонно возраста-

ющая функция. При этом и любой путь, не являвшийся термодинамически допустимым, не станет допустимым. Если нас интересуют только термодинамически допустимые пути, а не численные значения G , можно считать, что G определена с точностью до монотонного преобразования. В частности, замены $G' = G + \text{const}$ и $G' = aG$ ($a > 0$, $a = \text{const}$) не изменят множества термодинамически допустимых путей.

Функцию G можно определить так: $G = -S/R$, где S — энтропия минимальной изолированной системы, содержащей данную. В частности, для изолированной системы S — ее энтропия. Это определение, однако, пригодно только для тех составов, которые могут быть реализованы при данных условиях. Например, не любой состав изолированной системы может быть реализован при заданной внутренней энергии (и положительной температуре). Для тех N , которые не могут быть реализованы при заданных условиях, полагаем $G(N) = \infty$. Функция G , определенная таким образом, не всегда удовлетворяет условиям 1, 5.

Можно использовать имеющийся в определении G произвол и сделать монотонное преобразование $G' = F(G)$ так, чтобы для функции G' все указанные предположения были выполнены. Во всех известных примерах такое преобразование осуществимо.

4.2. СПОСОБЫ ЗАДАНИЯ БАЛАНСНЫХ МНОГОГРАННИКОВ

Обозначения:

$E_+ = \{N \in E | N_i \geq 0 \ (i = 1, \dots, n)\}$ — положительный ортант в E , состоящий из векторов с неотрицательными компонентами;

$\text{int } E_+ = \{N \in E | N_i > 0 \ (i = 1, \dots, n)\}$ — внутренность положительного ортанта в E , состоящая из всех векторов с положительными компонентами;

$I = \{i_1, \dots, i_j\}$, $1 \leq i_1 < \dots < i_j \leq n$ — мультииндекс, набор несовпадающих натуральных чисел, могущих принимать значения от 1 до n ; $|I| = j$ — количество различных элементов I ;

$E(I) = \{N \in E | N_i = 0 \ (i \in I)\}$ — подпространство в E , состоящее из тех векторов, для которых i -я компонента равна нулю при $i \in I$, размерность $E(I)$ равна $n - |I|$;

$E_+(I) = \{N \in E(I) | N_i \geq 0 \ (i \notin I)\}$ — положительный ортант в $E(I)$,

$E_+(I) = E(I) \cap E_+$, $E_+(I)$ — грань ортанта E_+ размерности $n - |I|$;

$\text{ri } E_+(I) = \{N \in E(I) | N_i > 0 \ (i \notin I)\}$ — относительная внутренность $E_+(I)$;

Λ — линейное k -мерное пространство векторов b с фиксированным базисом, координатами вектора b в этом базисе служат b_i ;

a — матрица a_j^i , рассматриваемая как линейное отображение E в Λ ;

$\Lambda_+ = a(E_+)$ — множество значений балансных векторов $b(N) = aN$ на векторах состава N с неотрицательными компонентами;

$\text{int } \Lambda_+ = a(\text{int } E_+)$ — множество значений балансных векторов на векторах состава с положительными компонентами;

a_I — матрица, полученная из a вычеркиванием столбцов с номерами,

входящими в мультииндекс $I(a_i^j, j \notin I)$, a_i можно рассматривать как линейное отображение пространства $E(I)$ в Λ — ограничение a на $E(I)$;

$d(I) = \dim \ker a_i = n - |I| - \text{rank } a_i$ — размерность ядра a_i в $E(I)$ (напомним, что $\ker a_i$ определяется как множество тех векторов N из области определения a_i , для которых $a_i(N) = 0$).

Напомним, что здесь и далее n — число веществ, k — число балансных соотношений, и все балансные соотношения предполагаются линейно независимыми.

Система уравнений (4.3) и неравенств (4.4) полностью определяет многогранник $D(b^0)$, однако в них ничего не говорится о том, каковы вершины $D(b^0)$ и сколько их, какие вершины соединены ребрами, принадлежат одной двумерной грани и т. д. Эту информацию необходимо еще извлечь из (4.3), (4.4).

Заметим, что внешняя простота задачи изучения многогранника, заданного системой уравнений и неравенств, обманчива. Нетривиально даже доказательство такого геометрически очевидного факта: если множество решений системы линейных уравнений и неравенств ограничено, то оно является многогранником — выпуклой оболочкой конечного множества. Эта теорема доказана Г. Минковским и Г. Вейлем.

Примем в качестве определения грани многогранника, заданного системой уравнений $h_i(N) = 0$ и неравенств $l_j(N) \geq 0$, ее следующее характеристическое свойство: каждая грань задается системой уравнений $h_i(N) = 0$, $l_j(N) = 0$ ($j \in I$) и неравенств $l_j(N) \geq 0$ ($j \notin I$) для некоторого множества индексов I . Таким образом, чтобы из описания многогранника системой уравнений и неравенств получить описание его грани, нужно в части неравенств заменить знак « $\geq$ » на равенство. Часто различных граней меньше, чем множеств индексов I — некоторым системам не соответствует никакой грани (пустая грань). Различные системы, получаемые заменой части неравенств на равенства, могут иногда описывать одну и ту же грань. Несобственными гранями многогранника D называются $\emptyset$ и D . Остальные грани — собственные.

Для рассматриваемых систем (4.3), (4.4) каждая грань балансного многогранника задается системой уравнений и неравенств:

$$b(N) = b^0, \quad N_i = 0 \quad (i \in I); \quad (4.6)$$

$$N_i \geq 0 \quad (i \notin I), \quad (4.7)$$

где I — некоторый мультииндекс. Входящие в (4.6) уравнения $N_i = 0$ ($i \in I$) определяют подпространство $E(I)$. Система уравнений $N_i = 0$ ($i \in I$) и неравенств (4.7) задает $E_+(I)$. Таким образом, грани многогранника $D(b^0)$ есть пересечения линейного многообразия, на котором $b(N) = b^0$, с $E_+(I)$ для некоторых мультииндексов I .

Множество всех многогранников в R^n очень велико: если в нем естественным образом ввести топологию, то оно окажется даже бесконечномерным. Часто, однако, представляет интерес не сам многогранник, а некоторые качественные характеристики его строения:

число вершин, граф ребер и т. д. Информацию о многих важных качественных особенностях несет дискретный объект — комплекс многогранника.

Комплексом называется некоторое семейство K подмножеств конечного множества K_0 , обладающее следующими свойствами:

- а) если $s_1, s_2 \in K$, то $s_1 \cap s_2 \in K$;
- б) любое одноэлементное множество принадлежит K ;
- в) $K_0 \in K, \emptyset \in K$.

Элементы K_0 называются *вершинами*, элементы K — *гранями*.

Комплекс многогранника D строится так: $K_0 = D_0$ — множество вершин D , каждой грани $s \subset D$ сопоставляется множество принадлежащих ей вершин $s \cap D_0$, семейство K состоит из множеств $s \cap D_0$, где s пробегает все грани D (в том числе и несобственные: $\emptyset$ и D).

Комплексы K_1, K_2 называются *изоморфными*, если существует такое взаимно однозначное отображение множеств их вершин $\varphi: K_{01} \rightarrow K_{02}$, что $\varphi(s) \in K_2$ для любого $s \in K_1$ и $\varphi^{-1}(s) \in K_1$ для любого $s \in K_2$.

Многогранники D и D' *комбинаторно эквивалентны*, если их комплексы изоморфны. В этом случае говорят также, что многогранники D, D' *имеют одинаковый комбинаторный тип*.

Размерность грани s ($\dim s$) исходно определяется как линейная размерность ее *аффинной оболочки* $\text{Aff } s$ — минимального линейного многообразия, включающего s . Размерность s можно определить также с помощью комплекса многогранника. Будем обозначать грань комплекса $s \cap D_0$ так же, как и саму грань s . *Цепью* называют такую конечную последовательность различных граней комплекса $s_1, s_2, \dots, s_r$, что

$$s_1 \subset s_2 \subset \dots \subset s_r. \quad (4.8)$$

Крайние элементы цепи (4.8) называются *наименьшим* (s_1) и *наибольшим* (s_r). Рассмотрим совокупность таких цепей, для которых наибольший элемент совпадает с s . Среди них можно выделить максимальные по включению. Число элементов во всех таких максимальных цепях совпадает (лемма Жордана — Гёльдера) и равно $\dim s + 2$.

Кроме комбинаторного типа многогранника $D(b^0)$ важно еще знать, какие N_i могут обращаться в нуль на его различных гранях. Сопоставим каждой грани s многогранника $D(b^0)$ мультииндекс I_s , состоящий из всех тех номеров i , для которых $N_i = 0$ при $N \in s$. Будем называть I_s *индексом грани* s . Каждая грань s многогранника $D(b^0)$ однозначно определяется своим индексом — она задается уравнениями $b(N) = b^0, N_i = 0 \ (i \in I_s)$ и неравенствами $N_j \geq 0 \ (j \notin I_s)$. Произвольному мультииндексу не обязательно соответствует грань $D(b^0)$ — отображение $s \rightarrow I_s$ всегда инъективно (разным s соответствуют разные I_s), но не всегда сюръективно (могут существовать мультииндексы, которым не соответствует никакой грани).

Многограннику $D(b^0)$ соответствует дискретный объект, который будем называть *помеченным комплексом* $D(b^0)$. Пусть D_0 — множество вершин $D(b^0)$. Сопоставим каждой грани $s \subset D(b^0)$ пару $(s \cap D_0, I_s)$. Семейство всех таких пар назовем *помеченным комплексом*

$D(b^0)$. Помеченные комплексы K_1, K_2 называются *изоморфными*, если существует такое взаимно однозначное отображение множеств их вершин, при котором грани отображаются на грани, а индексы соответственных граней одинаковы.

Часто вместо индексов граней I_s используют другие множества чисел — базисные мультииндексы. Множество I называется *базисным мультииндексом* грани $s \subset D(b^0)$ (короче — *базисом*), если граф s задается системой уравнений и неравенств $b(N) = b^0, N_i = 0$ ($i \in I$), $N_i \geq 0$ ($i \notin I$) и ни для какого $I_1 \subset I, I_1 \neq I$ аналогичная система уравнений и неравенств $b(N) = b^0, N_i = 0$ ($i \in I_1$), $N_i \geq 0$ ($i \notin I_1$) не задает грани s .

Индекс грани I_s , очевидно, включает как подмножества все базисы этой грани. Если сам индекс I_s является базисом, то грань называется *гранью общего положения*, в противном случае назовем ее *особой* (*вырожденной*). Каждая грань общего положения имеет единственный базис, и он совпадает с I_s .

З а м е ч а н и е. Используется также система обозначений, в которой основными величинами, характеризующими грани, являются не рассматриваемые здесь индексы, а их дополнения в множестве $\{1, \dots, n\}$. Термин «базис» идет из линейного программирования, где базисом вершины v многогранника $D(b^0)$ называется линейно независимый набор из k столбцов матрицы a : $a_{j_1}^{i_1}, a_{j_2}^{i_2}, \dots, a_{j_k}^{i_k}$ ($j = 1, \dots, k$), обладающий тем свойством, что в точке v координаты $N_i = 0$ при $i \neq i_1, i_2, \dots, i_k$. Далее базисом стали называть набор чисел $\{i_1, \dots, i_k\}$ — номеров базисных столбцов. Мы используем этот термин (в случае вершины) для обозначения дополнения набора $\{i_1, \dots, i_k\}$ в множестве $\{1, \dots, n\}$.

Кроме задания многогранника с помощью системы уравнений и неравенств существует еще один способ — описание его как выпуклой оболочки вершин. Если заданы все вершины многогранника $D(b)$ — векторы $v_1, \dots, v_m$, то для каждой точки $N \in D(b)$ существуют такие неотрицательные числа $\lambda_i \geq 0, \dots, \lambda_m \geq 0$, то

$$\lambda_1 + \dots + \lambda_m = 1, \quad N = \sum_i \lambda_i v_i. \quad (4.9)$$

В (4.9) некоторые из λ_i могут быть равны нулю. Более того, если известна размерность q многогранника (а в нашем случае это так: если $b^0 \in \text{int } \Lambda_+$, то $\dim D(b^0) = n - k$ — размерность $D(b^0)$ равна разности числа веществ и числа линейно независимых линейных балансных соотношений), то для любого $N \in D(b^0)$ существует такой набор неотрицательных чисел $\lambda_{i_1}, \dots, \lambda_{i_{q+1}}$ ($1 \leq i_1 < \dots < i_{q+1} \leq m$), что

$$\lambda_{i_1} + \dots + \lambda_{i_{q+1}} = 1, \quad N = \sum_j \lambda_{i_j} v_{i_j}. \quad (4.10)$$

Таким образом, в (4.9) всегда можно выбрать $\lambda_1, \dots, \lambda_m$ так, что из них не более $q + 1$ числа отличны от нуля (теорема Каратеодори).

Параметрическое задание балансного многогранника (4.9), (4.10) только в редких случаях удобнее, чем описание с помощью

уравнений и неравенств (4.3), (4.4), (4.6), (4.7). Если известен помеченный комплекс многогранника $D(b^0)$, то нетрудно построить параметрическое описание (4.8) каждой его грани. Действительно, обозначим $v_1, \dots, v_m$ — вершины $D(b^0)$. Если задан помеченный комплекс $D(b^0)$, то известно количество вершин m и список их индексов $I_1, \dots, I_m$. Вершина v_i задается системой уравнений

$$\sum_j a_{ij}^j N_j = b^0 \quad (i = 1, \dots, k),$$

$$N_j = 0 \quad (j \in I_i).$$
(4.11)

Если известны координаты всех вершин, то нетрудно задать $D(b^0)$ в параметрической форме (4.9), (4.10). Можно также задать в этой форме и любую грань $s \subset D(b^0)$: s есть выпуклая оболочка принадлежащих ей вершин. Если известен комплекс многогранника, то для каждой грани известны принадлежащие ей вершины. Можно воспользоваться найденными координатами вершин, чтобы записать параметрическое задание каждой грани $s \subset D(b^0)$ аналогично (4.9), (4.10) — только с меньшим количеством вершин и с меньшей размерностью q в (4.9).

Итак, исходно балансный многогранник задается системой уравнений и неравенств (4.3), (4.4). Из этой системы нужно извлечь информацию о комбинаторном типе многогранника — построить его комплекс, а также получить для каждой грани аналогичную систему уравнений и неравенств (4.6), (4.7). При необходимости надо суметь построить параметрическое описание (4.9), (4.10) многогранника и каждой его грани. Все это легко сделать, если известен помеченный комплекс балансного многогранника. Поскольку число возможных помеченных комплексов для данной химической системы конечно, полезно разбить область значений вектора балансов b на конечное число множеств так, чтобы точкам каждого из этих множеств отвечали одинаковые (эквивалентные) помеченные комплексы многогранников $D(b)$.

4.3. СПИСОК ИНДЕКСОВ ВЕРШИН

В предыдущем разделе мы определили помеченный комплекс балансного многогранника $D(b)$. Чтобы его построить, необходимо, перечислив вершины $D(b)$ (как-то их обозначив), указать все множества вершин, которые являются гранями комплекса. Любая грань комплекса соответствует какой-либо грани $D(b)$ и представляет собой множество вершин, лежащих на этой грани. Каждой грани $D(b)$ таким способом сопоставлена одна грань комплекса. Кроме того, каждой грани помеченного комплекса сопоставляется «метка» — индекс этой грани. Индекс грани — это совокупность всех тех i ($1 \leq i \leq n$), для которых $N_i = 0$ на соответствующей грани $D(b)$.

Помеченный комплекс (так же, как и комплекс) — весьма громоздкий объект. Например, n -мерный симплекс имеет 2^n граней,

включая и сам симплекс. А ведь это — простейший многогранник. Оказывается, однако, что помеченный комплекс легко восстанавливается, если известен список индексов вершин. Это упрощает задачу описания помеченного комплекса: вместо задания всех граней комплекса (для симплекса 2^n множеств) и всех их индексов, достаточно составить список индексов вершин (для симплекса $n+1$ вершин) и работать уже с ним, по мере надобности получая с его помощью требуемую информацию о строении помеченного комплекса.

Пусть K — помеченный комплекс $D(b)$, s_j — грани K , I_j — индексы граней s_j .

Теорема 4.1. А) $s_i \subset s_j$ тогда и только тогда, когда $I_i \supset I_j$.
 Б) Для любого множества граней $s_1, \dots, s_p$ комплекса K наименьшая по включению грань $s \in K$, содержащая все $s_1, \dots, s_p$, имеет индекс

$$I_s = \bigcap_{j=1}^p I_j. \quad (4.12)$$

Покажем, как с помощью этой теоремы восстановить помеченный комплекс многогранника $D(b)$ по заданным индексам вершин. Пусть задан список индексов вершин. Обозначим его $\{I_1, \dots, I_m\}$. Каждый индекс (мультииндекс) I_j — конечное множество чисел. Согласно (4.11) список индексов граней есть совокупность всех конечных пересечений множеств из семейства $\{I_1, \dots, I_m\}$. Список индексов граней включает: индексы $I_1, \dots, I_m$, попарные пересечения $I_i \cap I_j$ ($i \neq j$) — их C_m^2 , тройные пересечения $I_i \cap I_j \cap I_k$ ($i \neq j \neq k \neq i$) — их C_m^3 и т. д. Всего может быть получено не более 2^m множеств чисел. Часто их меньше — некоторые из пересечений могут совпадать. Пусть составлен список индексов граней. Обозначим его $\{I_1, \dots, I_p\}$. В него включен список индексов вершин $\{I_1, \dots, I_m\}$ ($m < p$). Составим теперь список граней комплекса, в котором каждая грань будет представлена множеством входящих в нее вершин. Первые m граней — одноэлементные множества (вершины) — $\{v_1\}, \dots, \{v_m\}$. Пусть $p \geq j > m$. Тогда j -я грань, имеющая индекс I_j , представлена в списке множеством

$$s_j = \{v_l | I_l \supset I_j, l = 1, \dots, m\}. \quad (4.13)$$

Это есть множество всех тех вершин, соответствующие которым индексы I_l содержат I_j — индекс грани. Получаем список граней комплекса $\{s_1, \dots, s_p\}$. Списки $\{s_1, \dots, s_p\}$, $\{I_1, \dots, I_p\}$ составляют помеченный комплекс $D(b)$ с точностью до порядка следования — при одинаковой перестановке в списках $\{s_1, \dots, s_p\}$, $\{I_1, \dots, I_p\}$ помеченный комплекс не изменяется.

Таким образом, имея список индексов вершин $D(b)$, можно составить его помеченный комплекс — список граней (как множеств принадлежащих им вершин) и их индексов. Можно также определить размерности всех граней, используя построенный комплекс балансного многогранника $D(b)$ (см. (4.8)). Если s — грань общего положения, то

$$\dim s = n - k - |I_s| = d(I_s). \quad (4.14)$$

Теорема 4.2. *Мультииндекс I тогда и только тогда является индексом вершины $v \in D(b^0)$, когда $d(I) = 0$ и $b^0 \in a(\text{ri } E_+(I))$.*

Первое условие ($d(I) = \dim \ker a_I = 0$) означает, что ограничение a на $E(I)$ инъективно — различными $N^1, N^2 \in E(I)$ соответствуют различные векторы балансов $b(N^1) = aN^1$, $b(N^2) = aN^2$. Второе условие ($b^0 \in a(\text{ri } E_+(I))$) состоит в том, что есть вектор N ($N_i = 0$ при $i \in I$, $N_i > 0$ при $i \notin I$), для которого $b(N) = b^0$. В силу первого условия такой вектор единствен. Он и является вершиной $D(b^0)$ с индексом I .

Доказательства теорем 4.1, 4.2 можно извлечь из достаточно подробных руководств по линейному программированию или выпуклому анализу.

Обрисует геометрическую картину. Конус Λ_+ покрыт множествами $a(\text{ri } E_+(I))$ ($d(I) = 0$):

$$\Lambda_+ = \bigcup_{I \in J} a(\text{ri } E_+(I)) \quad (J = \{I \mid d(I) = 0\}). \quad (4.15)$$

Если $b \in \Lambda_+$, то список индексов вершин многогранника $D(b)$ состоит из тех $I \in J$, для которых $b \in a(\text{ri } E_+(I))$. Он будет таким же для тех $b' \in \Lambda_+$, которые принадлежат множеству

$$\left[\bigcup_{b \in a(\text{ri } E_+(I))} a(\text{ri } E_+(I)) \right] \setminus \left[\bigcup_{b \notin a(\text{ri } E_+(I))} a(\text{ri } E_+(I)) \right], \quad (4.16)$$

т. е. принадлежат тем же $a(\text{ri } E_+(I))$ ($I \in J$), что и b , а также не принадлежат тем же $a(\text{ri } E_+(I))$, что и b .

С каждым покрытием произвольного множества $V = \bigcup_i V_i$ можно связать разбиение: $V = \bigcup_j U_j$, $U_j \cap U_k = \emptyset$ при $j \neq k$, U_j есть классы эквивалентности в V по отношению: $x \sim y$, если для всех V_i либо $x \in V_i$ и $y \in V_i$, либо $x \notin V_i$ и $y \notin V_i$. Такое разбиение назовем *разбиением, порожденным данным покрытием*.

Покрывание (4.14) порождает некоторое разбиение $\Lambda_+ = \bigcup_j U_j$.

Элементы этого разбиения U_j — множества вида (4.16). Основная задача анализа балансных многогранников химической системы состоит в построении такого разбиения — описания его элементов уравнениями и неравенствами. Кроме того, для каждого U_j следует построить соответствующий список индексов вершин $D(b)$ ($b \in U_j$).

Описание уравнениями и неравенствами множеств $a(\text{ri } E_+(I))$ ($I \in J$) строится так. Если $|I| = n - k$, то матрица a_I задает взаимно однозначное отображение $E(I)$ на Λ . Вычисляя обратную матрицу a_I^{-1} , получаем отображение, сопоставляющее каждому $b \in \Lambda$ вектор $N \in E(I)$:

$$N_i(b) = 0 \text{ при } i \in I, \quad N_i(b) = \sum_j (a_I^{-1})_{ij}^j b_j \quad (i \notin I). \quad (4.17)$$

Множество $a(\text{ri } E_+(I))$ выделяется в Λ неравенствами $N_i(b) > 0$

($i \notin I$). Если же $|I_0| > n - k$, то в J всегда найдется такое I , что $|I| = n - k$ и $I \subset I_0$. Отображение $a_I: E(I) \rightarrow \Lambda$ снова изоморфизм, а множество $a(\text{ri } E_+(I_0))$ задается в Λ_+ неравенствами и уравнениями

$$\begin{aligned} N_i(b) &= \sum_j (a_I^{-1})_i^j b_j > 0 \quad (i \notin I_0); \\ N_i(b) &= \sum_j (a_I^{-1})_i^j b_j = 0 \quad (i \in I_0 \setminus I). \end{aligned} \quad (4.18)$$

4.4. ГРАФ БАЛАНСНОГО МНОГОГРАННИКА

Пусть задан список индексов вершин многогранника $D(b)$ — $\text{List } v(b)$. Покажем, как использовать его для описания графа $\tilde{D}(b)$, вершины которого соответствуют вершинам $D(b)$, а ребра — ребрам. Пусть v_1, v_2 — вершины $D(b)$, I_1, I_2 — их индексы. Если v_1 и v_2 соединяются ребром d , то индекс этого ребра I_d есть $I_1 \cap I_2$. Вообще говоря, $I_1 \cap I_2$ — индекс наименьшей по включению грани, содержащей v_1 и v_2 . Он является индексом ребра тогда и только тогда, когда ни для какой третьей вершины v_3 ($v_3 \neq v_{1,2}$) ее индекс I_3 не включает $I_1 \cap I_2$, т. е. грань с индексом $I_1 \cap I_2$ не содержит никаких вершин, кроме v_1 и v_2 .

Итак, вершины v_1, v_2 с индексами I_1, I_2 соединяются ребром тогда и только тогда, когда для любого $I_3 \in \text{List } v(b)$, если $I_3 \neq I_1, I_3 \neq I_2$, то $I_3 \not\supset I_1 \cap I_2$.

Пусть $D(b)$ — балансный многогранник общего положения: все его грани — грани общего положения. Согласно (4.13) это означает: для любой грани $s \in D(b)$ размерность $\dim s = d(I_s) = n - k - |I_s|$. В частности, для ребер $|I_s| = n - k - 1$, поэтому для многогранников общего положения вершины v_1, v_2 с индексами I_1, I_2 соединены ребром тогда и только тогда, когда $|I_1 \cap I_2| = n - k - 1$. Можно использовать эти соображения для перечисления всех помеченных комплексов общего положения при данных n и k .

Если балансный многогранник $D(b)$ строится для фиксированного b , то можно одновременно со списком индексов вершин построить список ребер, пользуясь обычными преобразованиями симплекс-метода.

4.5. БАЛАНСНЫЕ МНОГОГРАННИКИ ДЛЯ РЕАКЦИИ ГОРЕНИЯ ВОДОРОДА

Для смеси водорода и кислорода в различных соединениях за список веществ обычно принимается $A_1 = \text{H}_2, A_2 = \text{O}_2, A_3 = \text{H}_2\text{O}, A_4 = \text{H}, A_5 = \text{O}, A_6 = \text{OH}, A_7 = \text{H}_2\text{O}_2, A_8 = \text{HO}_2$. Будем называть его *полным списком веществ*.

В некоторых случаях можно пользоваться и сокращенным списком $A_1 - A_6$. Существуют два линейно независимых закона сохранения.

$$\begin{aligned}
b_H &= 2N_1 + 2N_3 + N_4 + N_6 + 2N_7 + N_8, \\
b_O &= 2N_2 + N_3 + N_5 + N_6 + 2N_7 + 2N_8, \\
a &= \begin{bmatrix} 2 & 0 & 2 & 1 & 0 & 1 & 2 & 1 \\ 0 & 2 & 1 & 0 & 1 & 1 & 2 & 2 \end{bmatrix}.
\end{aligned} \tag{4.19}$$

Для сокращенного списка веществ

$$a = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 2 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 1 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix}. \tag{4.20}$$

Вычислим сначала функцию $d(I)$ для всех индексов I .

В табл. 4.1 приведены значения $d(I)$ для всех индексов при полном списке веществ $A_1 - A_8$, в табл. 4.2 — при сокращенном списке $A_1 - A_6$.

Например, для индекса $I = \{1, 2, 3, 4\}$ и полного списка веществ согласно (4.19)

$$a_I = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 2 & 1 \\ 1 & 1 & 2 & 2 \end{bmatrix}, \quad \text{rank } a_I = 2, \quad d(I) = 2. \tag{4.21}$$

Теперь вычислим множества $a(\text{ri } E_+(I))$, $I \in J$. В табл. 4.3, 4.4 эти множества указаны для полного и сокращенного списков веществ. Используются следующие обозначения:

$$\begin{aligned}
u_1 &= \{b|b_H > 2b_O > 0\}, \quad u_2 = \{b|b_H = 2b_O > 0\}, \\
u_3 &= \{b|2b_O > b_H > b_O > 0\}, \quad u_4 = \{b|b_O = b_H > 0\}, \\
u_5 &= \{b|b_O > b_H > b_O/2 > 0\}, \quad u_6 = \{b|b_O = 2b_H > 0\}, \\
u_7 &= \{b|b_O > 2b_H > 0\}, \quad u_8 = \{b|b_O = 0, b_H > 0\}, \\
u_9 &= \{b|b_H = 0, b_O > 0\}, \quad u_{10} = \{0\}.
\end{aligned} \tag{4.22}$$

Например, для индекса $I = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\} \in J$ и полного списка веществ

$$a_I = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 2 & 2 \end{bmatrix}, \quad a_I^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & -0,5 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \tag{4.23}$$

(координатами в $E(I)$ служат N_7 и N_8 , I — индекс общего положе-

Т а б л и ц а 4.1. Значения функции $d(I)$ для полного списка веществ $A_1 - A_8$

$ I $	I	$r(a_I)$	$d(I)$
1	Все I с данным значением $ I $	2	5
2	То же	2	4
3	»	2	3
4	»	2	2
5	»	2	1
6	Все I с данным значением $ I $, кроме	2	0
6	$\{2, 3, 5, 6, 7, 8\}$, $\{1, 3, 4, 6, 7, 8\}$, $\{1, 2, 3, 4, 5, 8\}$	1	1
7	Все I с данным значением $ I $	1	0
8	$\{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8\}$	0	0

Т а б л и ц а 4.2. Значения функции $d(I)$ для списка веществ A_1-A_6

$ I $	I	$r(a_I)$	$d(I)$
1	Все I с данным значением $ I $	2	3
2	То же	2	2
3	»	2	1
4	Все I с данным значением $ I $, кроме $\{2, 3, 5, 6\}$ и $\{1, 3, 4, 6\}$	2	0
4	$\{2, 3, 5, 6\}$ и $\{1, 3, 4, 6\}$	1	1
5	Все I с данным значением $ I $	1	0
6	$\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$	0	0

ния). Множество $\text{ri} E_+(I)$ задается в $E(I)$ неравенствами $N_7 > 0$, $N_8 > 0$. В соответствии с (4.17) вычислим

$$N_7(a_I^{-1}b) = b_H - b_0/2, \quad N_8(a_I^{-1}b) = -b_H + b_0. \quad (4.24)$$

Множество $a(\text{ri} E_+(I))$ задается в Λ неравенствами

$$b_H - b_0/2 > 0, \quad b_0 - b_H > 0 \quad \text{или} \quad b_0 > b_H > b_0/2 > 0. \quad (4.25)$$

Если же, например, $I_0 = \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7\} \in J$, то в J содержится несколько таких индексов I , что $|I| = 6$, $I \subset I_0$, в частности, $I = \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$. Множество $\text{ri} E_+(I_0)$ задается в $E(I)$ уравнением и неравенством $N_7 = 0$, $N_8 > 0$. Множество $a(\text{ri} E_+(I_0))$ задается в Λ

Т а б л и ц а 4.3. $a(\text{ri} E_+(I))$ ($I \in J$) для полного списка веществ $A_1 - A_8$

I	$a(\text{ri} E_+(I))$
$\{3, 4, 5, 6, 7, 8\}, \{2, 3, 4, 6, 7, 8\},$ $\{1, 3, 5, 6, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 6, 7, 8\}$ $\{2, 3, 4, 5, 6, 7\}, \{1, 2, 3, 5, 6, 7\}$ $\{1, 2, 4, 6, 7, 8\}, \{1, 4, 5, 6, 7, 8\}$ $\{2, 3, 4, 5, 7, 8\}, \{2, 3, 4, 5, 6, 8\},$ $\{1, 2, 3, 5, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 5, 6, 8\}$ $\{1, 2, 4, 5, 6, 7\}$ $\{1, 3, 4, 5, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 4, 7, 8\},$ $\{1, 3, 4, 5, 6, 8\}, \{1, 2, 3, 4, 6, 8\}$ $\{2, 4, 5, 6, 7, 8\}, \{1, 2, 5, 6, 7, 8\}$ $\{1, 2, 4, 5, 6, 7, 8\}$ $\{1, 2, 4, 5, 7, 8\}, \{1, 2, 4, 5, 6, 8\}$ $\{1, 2, 3, 4, 5, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 8\}$ $\{1, 2, 3, 4, 5, 7\}, \{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ $\{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7\}$ $\{1, 3, 4, 5, 6, 7\}, \{1, 2, 3, 4, 6, 7\}$ $\{2, 3, 4, 5, 6, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 5, 6, 7, 8\}$ $\{1, 3, 4, 5, 6, 7, 8\}, \{1, 2, 3, 4, 6, 7, 8\}$ $\{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8\}$	$u_1 \cup u_2 \cup u_3 \cup u_4 \cup u_5 \cup u_6 \cup u$ $u_1 \cup u_2 \cup u_3 \cup u_4 \cup u_5$ $u_1 \cup u_4 \cup u_5 \cup u_6 \cup u_7$ $u_1 \cup u_2 \cup u_3$ $u_3 \cup u_4 \cup u_5$ $u_5 \cup u_6 \cup u_7$ u_1 u_2 u_3 u_4 u_5 u_6 u_7 u_8 u_9 u_{10}

Т а б л и ц а 4.4. $a(\text{ri}E_+(I))$ ($I \in J$) для списка веществ $A_1 - A_6$

I	$a(\text{ri}E_+(I))$
$\{3, 4, 5, 6\}, \{2, 3, 4, 6\}, \{1, 3, 5, 6\},$ $\{1, 2, 3, 6\}$	$u_1 \cup u_2 \cup u_3 \cup u_4 \cup u_5 \cup u_6 \cup u_7$
$\{1, 2, 4, 6\}, \{1, 4, 5, 6\}$	$u_3 \cup u_4 \cup u_5 \cup u_6 \cup u_7$
$\{2, 3, 4, 5\}, \{1, 2, 3, 5\}$	$u_1 \cup u_2 \cup u_3$
$\{1, 3, 4, 5\}, \{1, 2, 3, 4\}$	$u_5 \cup u_6 \cup u_7$
$\{2, 4, 5, 6\}, \{1, 2, 5, 6\}$	u_1
$\{1, 2, 4, 5, 6\}$	u_2
$\{1, 2, 4, 5\}$	u_3
$\{1, 2, 3, 4, 5\}$	u_4
$\{2, 3, 4, 5, 6\}, \{1, 2, 3, 5, 6\}$	u_8
$\{1, 3, 4, 5, 6\}, \{1, 2, 3, 4, 6\}$	u_9
$\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$	u_{10}

уравнением и неравенством

$$b_H - b_0/2 = 0, b_0 - b_H > 0 \text{ или } b_0 = 2b_H > 0. \quad (4.26)$$

Это множество совпадает с u_7 . Оно, конечно, не зависит от выбора индекса $I \in I_0$.

Разбиваем $\Lambda_+ = a(\text{int } E_+)$ — положительный квадрант — на множества U_j . Для полного списка веществ это разбиение

$$a(\text{int } E_+) = \bigcup_{j=1}^7 U_j, \quad U_j = u_j \quad (j = 1, \dots, 7) \quad (4.27)$$

представлено на рис. 4.1, а. Здесь U_j — подмножества в множестве элементарных составов $\text{int } \Lambda_+$. Точкам, лежащим в одном и том же

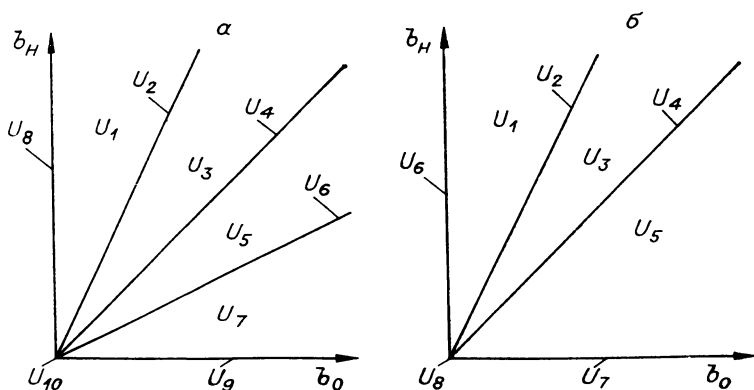


Рис. 4.1. Разбиение конуса элементарных составов Λ_+ (здесь — положительного квадранта) на области, отвечающие различным балансным многогранникам: а — для полного списка веществ, б — для сокращенного.

Т а б л и ц а 4.5. Список индексов вершин $D(b)$ при $b \in U_i$ для полного списка веществ $A_1 - A_8$

U_i	I
U_1	{3, 4, 5, 6, 7, 8}, {2, 3, 4, 6, 7, 8}, {1, 3, 5, 6, 7, 8}, {1, 2, 3, 6, 7, 8}, {2, 3, 4, 5, 6, 7}, {1, 2, 3, 5, 6, 7}, {2, 3, 4, 5, 7, 8}, {2, 3, 4, 5, 6, 8}, {1, 2, 3, 5, 7, 8}, {1, 2, 3, 5, 6, 8}, {2, 4, 5, 6, 7, 8}, {1, 2, 5, 6, 7, 8}
U_2	{3, 4, 5, 6, 7, 8}, {2, 3, 4, 6, 7, 8}, {1, 3, 5, 6, 7, 8}, {1, 2, 3, 6, 7, 8}, {2, 3, 4, 5, 6, 7}, {1, 2, 3, 5, 6, 7}, {2, 3, 4, 5, 7, 8}, {2, 3, 4, 5, 6, 8}, {1, 2, 3, 5, 7, 8}, {1, 2, 3, 5, 6, 8}, {1, 2, 4, 5, 6, 7, 8}
U_3	{3, 4, 5, 6, 7, 8}, {2, 3, 4, 6, 7, 8}, {1, 3, 5, 6, 7, 8}, {1, 2, 3, 6, 7, 8}, {2, 3, 4, 5, 6, 7}, {1, 2, 3, 5, 6, 7}, {2, 3, 4, 5, 7, 8}, {2, 3, 4, 5, 6, 8}, {1, 2, 3, 5, 7, 8}, {1, 2, 3, 5, 6, 8}, {1, 4, 5, 6, 7, 8}, {1, 2, 4, 6, 7, 8}, {1, 2, 4, 5, 6, 7}, {1, 2, 4, 5, 7, 8}, {1, 2, 4, 5, 6, 8}
U_4	{3, 4, 5, 6, 7, 8}, {2, 3, 4, 6, 7, 8}, {1, 3, 5, 6, 7, 8}, {1, 2, 3, 6, 7, 8}, {2, 3, 4, 5, 6, 7}, {1, 2, 3, 5, 6, 7}, {1, 4, 5, 6, 7, 8}, {1, 2, 4, 6, 7, 8}, {1, 2, 4, 5, 6, 7}, {1, 2, 3, 4, 5, 7, 8}, {1, 2, 3, 4, 5, 6, 8}
U_5	{3, 4, 5, 6, 7, 8}, {2, 3, 4, 6, 7, 8}, {1, 3, 5, 6, 7, 8}, {1, 2, 3, 6, 7, 8}, {2, 3, 4, 5, 6, 7}, {1, 2, 3, 5, 6, 7}, {1, 4, 5, 6, 7, 8}, {1, 2, 4, 6, 7, 8}, {1, 2, 4, 5, 6, 7}, {1, 3, 4, 5, 7, 8}, {1, 2, 3, 4, 7, 8}, {1, 3, 4, 5, 6, 8}, {1, 2, 3, 4, 6, 8}, {1, 2, 3, 4, 5, 7}, {1, 2, 3, 4, 5, 6}
U_6	{3, 4, 5, 6, 7, 8}, {2, 3, 4, 6, 7, 8}, {1, 3, 5, 6, 7, 8}, {1, 2, 3, 6, 7, 8}, {1, 4, 5, 6, 7, 8}, {1, 2, 4, 6, 7, 8}, {1, 3, 4, 5, 7, 8}, {1, 2, 3, 4, 7, 8}, {1, 3, 4, 5, 6, 8}, {1, 2, 3, 4, 6, 8}, {1, 2, 3, 4, 5, 6, 7}
U_7	{3, 4, 5, 6, 7, 8}, {2, 3, 4, 6, 7, 8}, {1, 3, 5, 6, 7, 8}, {1, 2, 3, 6, 7, 8}, {1, 4, 5, 6, 7, 8}, {1, 2, 4, 6, 7, 8}, {1, 3, 4, 5, 7, 8}, {1, 2, 3, 4, 7, 8}, {1, 3, 4, 5, 6, 8}, {1, 2, 3, 4, 6, 8}, {1, 3, 4, 5, 6, 7}, {1, 2, 3, 4, 6, 7}

U_j , соответствуют эквивалентные $D(b)$. Случаи $b_H = 0$ или $b_0 = 0$ не рассматриваем.

Для сокращенного списка веществ $U_{1-4} = u_{1-4}$, $U_5 = u_5 \cup u_6 \cup u_7$ (рис. 4.1, б).

Теперь составим список индексов вершин $D(U_j)$. Для полного и сокращенного списков веществ этот список индексов представлен в табл. 4.5 и 4.6 соответственно. Списки индексов граней не приводятся ввиду громоздкости. Их нетрудно получить, рассматривая конечные пересечения индексов вершин для каждого j .

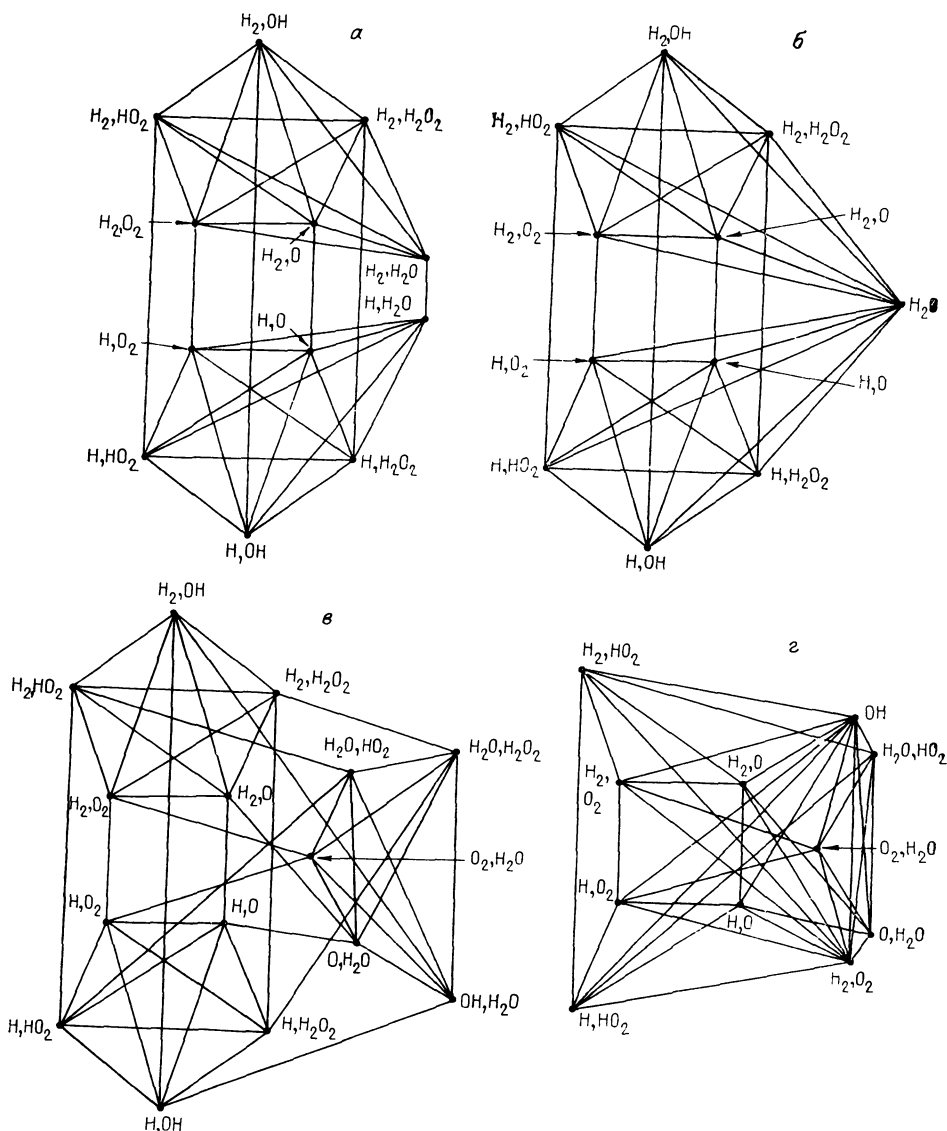
И наконец, построим граф $\tilde{D}(b)$ многогранника $D(b)$, составленный вершинами и ребрами $D(b)$. Этот граф для полного и сокращенного списка веществ представлен соответственно на рис. 4.2 и 4.3. Например, на рис. 4.2, а — граф для соотношения элементов $H/O > 2$, 4.2, б — для соотношения $H/O = 2$ и т. д. Вершины соответствуют тем ситуациям, когда вся масса сосредоточена в минимально возможном числе веществ — два или одно (номера этих веществ отсутствуют в индексе соответствующей вершины). Именно эти вещества и указаны вблизи вершин. Ребрами соединены только те вершины, которые имеют общее вещество, т. е. общий отсутствующий в индексе номер. На рис. 4.2, а ($H/O > 2$) все вершины являются верши-

Т а б л и ц а 4.6. Список индексов вершин $D(b)$ при $b \in U_i$ для списка веществ $A_1 - A_8$

U_i	I
U_1	$\{3, 4, 5, 6\}, \{2, 3, 4, 6\}, \{1, 3, 5, 6\}, \{1, 2, 3, 6\}, \{2, 3, 4, 5\}, \{1, 2, 3, 5\}, \{2, 4, 5, 6\}, \{1, 2, 5, 6\}$
U_2	$\{3, 4, 5, 6\}, \{2, 3, 4, 6\}, \{1, 3, 5, 6\}, \{1, 2, 3, 6\}, \{2, 3, 4, 5\}, \{1, 2, 3, 5\}, \{1, 2, 4, 5, 6\}$
U_3	$\{3, 4, 5, 6\}, \{2, 3, 4, 6\}, \{1, 3, 5, 6\}, \{1, 2, 3, 6\}, \{2, 3, 4, 5\}, \{1, 2, 3, 5\}, \{1, 4, 5, 6\}, \{1, 2, 4, 6\}, \{1, 2, 4, 5\}$
U_4	$\{3, 4, 5, 6\}, \{2, 3, 4, 6\}, \{1, 3, 5, 6\}, \{1, 2, 3, 6\}, \{1, 4, 5, 6\}, \{1, 2, 4, 6\}, \{1, 2, 3, 4, 5\}$
U_5	$\{3, 4, 5, 6\}, \{2, 3, 4, 6\}, \{1, 3, 5, 6\}, \{1, 2, 3, 6\}, \{1, 4, 5, 6\}, \{1, 2, 4, 6\}, \{1, 3, 4, 5\}, \{1, 2, 3, 4\}$

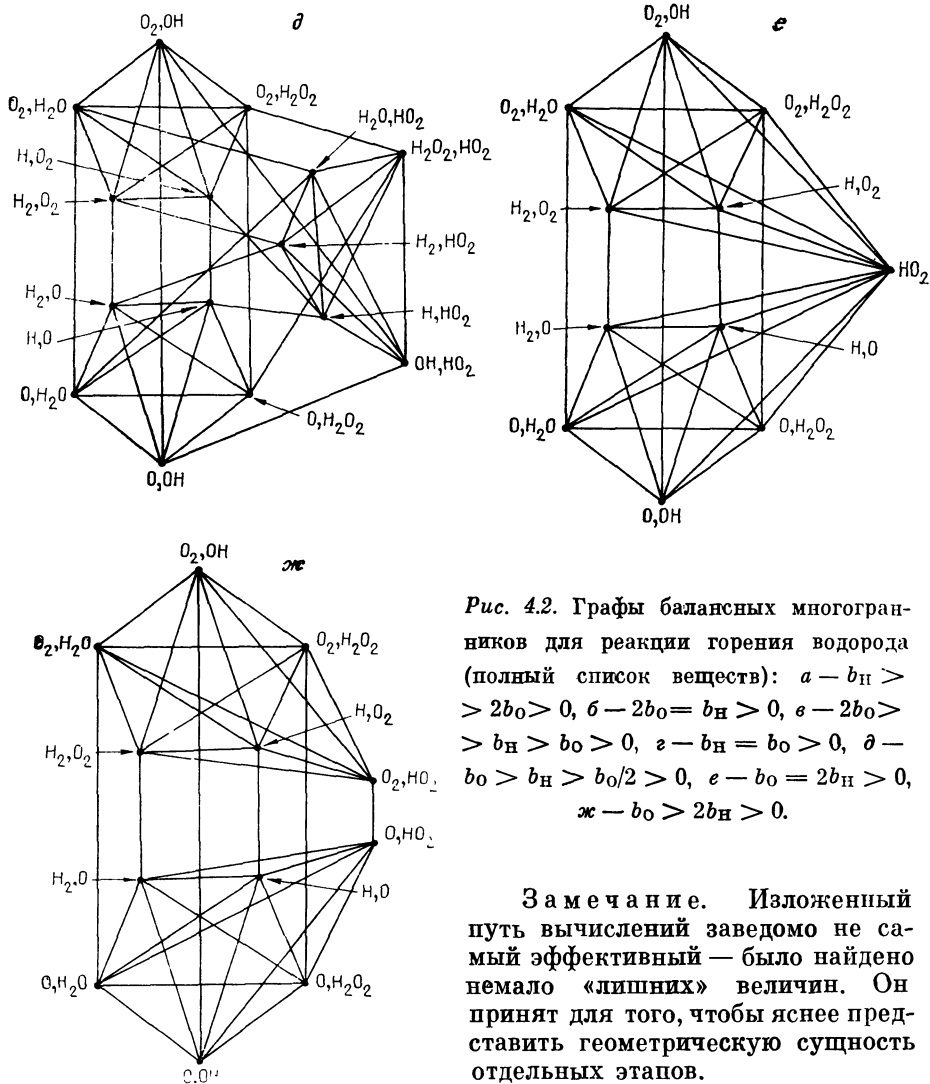
нами общего положения и содержат по два вещества, так как вся масса системы не может быть сосредоточена в каком-либо одном веществе. Такая возможность появляется при $H/O \rightarrow 2$. При этом вершины H_2, H_2O ($I = \{2, 4, 5, 6, 7, 8\}$) и H, H_2O ($I = \{1, 2, 5, 6, 7, 8\}$) сближаются и количества H_2 и H в них уменьшаются, стремясь к нулю. Когда H/O становится равным 2, эти вершины сливаются, образуя особую вершину H_2O ($I = \{1, 2, 4, 5, 6, 7, 8\}$), — рис. 4.2, б. В этом случае вся масса системы оказывается сосредоточенной в одном веществе — H_2O (стехиометрия). Особая вершина соединена ребрами со всеми остальными вершинами. Это формально может быть истолковано как то, что в качестве второго вещества ей можно приписать содержание любого другого вещества в нулевом количестве и, таким образом, особую вершину можно рассматривать как специальный случай вершины общего положения. Рисунки 4.2, в — ж представляют графы $\bar{D}$ для элементарных соотношений $2 > H/O > 1$, $H/O = 1$, $1 > H/O > 1/2$, $H/O = 1/2$, $H/O < 1/2$ соответственно.

Для случаев рис. 4.2, а, в, д, ж все вершины являются вершинами общего положения. Это связано с тем, что для данных соотношений H/O вся масса системы не может оказаться сосредоточенной в одном веществе. Такое возможно, если отношение совпадает с H/O в некоторых веществах: H_2O, OH, H_2O_2, HO_2 . Для рис. 4.2, б $H/O = 2$ и очевидно, что вся масса может быть сосредоточена в H_2O , в то время как для случая $H/O = 1/2$ вся масса может быть сосредоточена в HO_2 — рис. 4.2, е. Если же $H/O = 1$, то существуют две особые вершины: OH, H_2O_2 — рис. 4.2, г. Последовательность $\bar{D}$ для полного списка веществ $A_1, \dots, A_8$ характеризуется симметрией. Если всюду переобозначить H на O , а O на H , то $\bar{D}(U_1)$ (рис. 4.2, а) перейдет в $\bar{D}(U_7)$ (рис. 4.2, ж), $\bar{D}(U_2)$ (рис. 4.2, б) — в $\bar{D}(U_6)$ (рис. 4.2, е), $\bar{D}(U_3)$ (рис. 4.2, в) — $\bar{D}(U_5)$ (рис. 4.2, д) и обратно. Граф $\bar{D}(U_4)$ (рис. 4.2, г) перейдет в себя — произойдет перестановка вершин.



Аналогично, но только более просто устроены графы $\bar{D}$ для сокращенного списка веществ $A_1, \dots, A_6$ — рис. 4.3, $a - \bar{d}$.

На рис. 4.4 показана эволюция графа $\bar{D}(b)$ в случае сокращенного списка веществ при последовательном изменении элементного состава. Видно, что при переходе от $H/O = 2$ к $H/O < 2$ вершина H_2O переходит в треугольник, вершины которого соответствуют парам веществ (O, H_2O) , (H_2O, OH) , (O_2, H_2O) . При обратном переходе от $H/O < 2$ к $H/O = 2$ этот треугольник сливается в одну особую вершину H_2O и т. д.



З а м е ч а н и е. Изложенный путь вычислений заведомо не самый эффективный — было найдено немало «лишних» величин. Он принят для того, чтобы яснее представить геометрическую сущность отдельных этапов.

4.6. КОНУС КОНЦЕНТРАЦИЙ

Для описания реакций в гомогенных системах при постоянном объеме концентрации являются такими же удобными переменными, как и количества веществ: $c_i = N_i/V$, $V = \text{const}$. Для систем, находящихся в других условиях, например при постоянном давлении, это уже не всегда так. Область возможных значений вектора концентраций определяется не только балансными соотношениями, но и уравнениями состояния и различна при различных условиях: изотермиче-

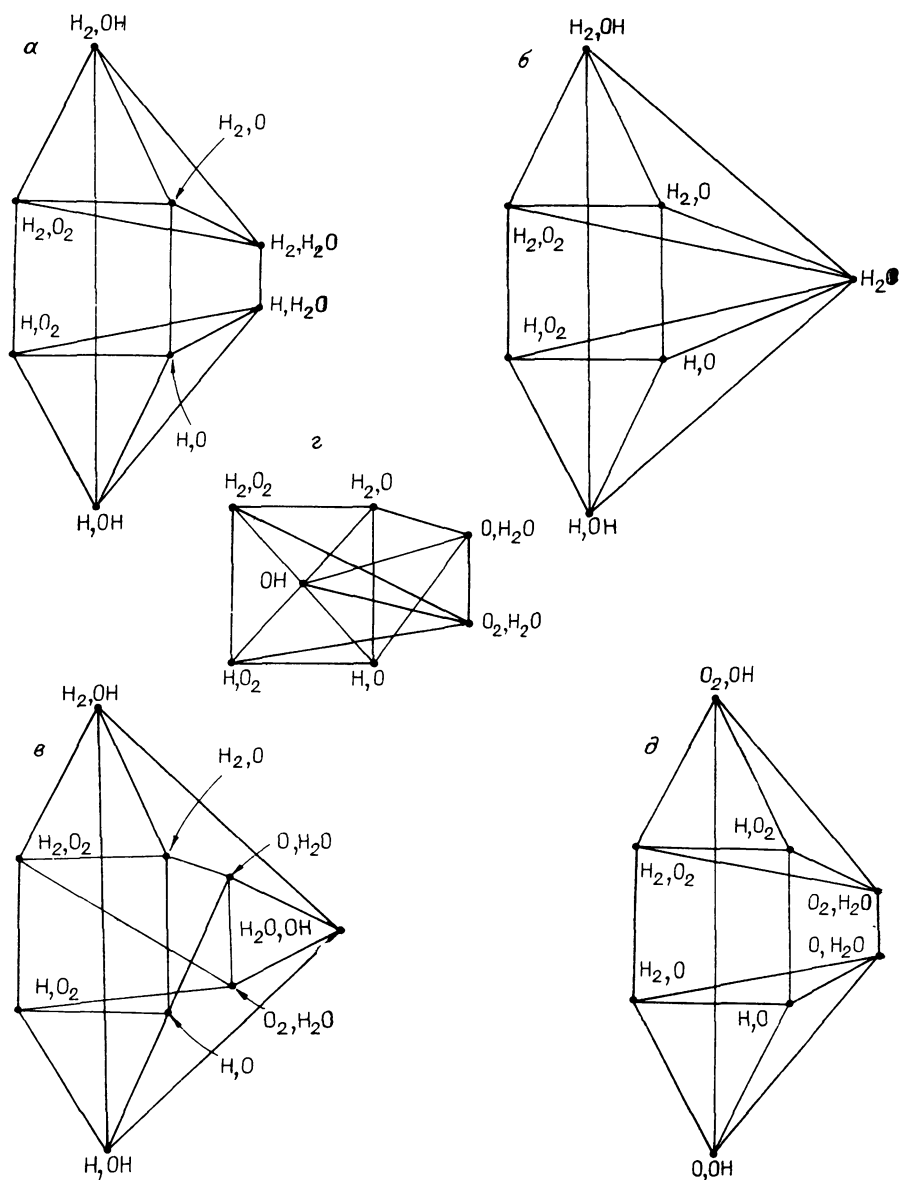


Рис. 4.3. Графы балансных многогранников (сокращенный список веществ):
 $a - b_H > 2b_O > 0$, $б - 2b_O = b_H > 0$, $в - 2b_O > b_H > b_O > 0$, $г - b_O = b_H > 0$,
 $д - b_O > b_H > 0$.

ская или теплоизолированная система, постоянный объем или постоянное давление. Тем не менее, каково бы ни было уравнение состояния, вектор концентраций должен лежать в конусе, задаваемом балансными соотношениями и условиями неотрицательности. Опи-

шем его. Балансные соотношения можно переписать в виде

$$V \sum_{j=1}^n a_i^j c_j = b_i \quad (i = 1, \dots, k). \quad (4.28)$$

Поскольку объем V неизвестен и может в принципе меняться произвольно — неизвестно уравнение состояния и не определены условия процесса, из (4.28) можно извлечь только $k - 1$ условие на возможные значения c_j :

$$b_1 \sum_{j=1}^n a_i^j c_j = b_i \sum_{j=1}^n a_1^j c_j \quad (i = 2, \dots, k). \quad (4.29)$$

Условия (4.29) могут быть записаны в более симметричном виде

$$\left(\sum_{l=1}^k b_l \right) \sum_{j=1}^n a_i^j c_j = b_i \sum_{r=1}^k \sum_{j=1}^n a_r^j c_j \quad (i = 1, \dots, k). \quad (4.30)$$

Не все соотношения (4.30) линейно независимы. Суммируя их по i , получаем тождественное равенство. Линейно независимых среди них $k - 1$. Равенства (4.29), (4.30) совместно с неравенствами $c_j \geq 0$ определяют многогранный конус в пространстве концентраций: если у вектора c все компоненты c_j неотрицательны и удовлетворяют (4.29), (4.30), то для любого $\lambda > 0$ компоненты вектора λc будут также неотрицательны и для них сохранится справедливость однородных равенств (4.29), (4.30). Этот конус имеет сечение, совпадающее с $D(b)$. Действительно, пересечем его плоскостью, заданной уравнением

$$\sum_{i,j} a_i^j c_j = \sum_i b_i. \quad (4.31)$$

Пересечение будет задаваться уравнениями и неравенствами

$$c_j \geq 0 \quad (j = 1, \dots, n), \quad \sum_{j=1}^n a_i^j c_j = b_i \quad (i = 1, \dots, k) \quad (4.32)$$

— теми же уравнениями и неравенствами, которыми задается $D(b)$. Это пересечение имеет простой смысл — оно соответствует области изменения концентраций при постоянном и единичном объеме.

Конус концентраций можно задать, построив в пространстве концентраций многогранник $D(b)$ (4.32) и положив: вектор c лежит в конусе, если существует такая положительная константа V (объем), для которой Vc принадлежит $D(b)$. Область изменения концентраций при заданных условиях и уравнении состояния есть сечение конуса некоторой гиперповерхностью. Например, для изотермических ($T = T_0$) изобарических ($P = P_0$) условий эта поверхность задается уравнением $P(c, T_0) = P_0$, где $P(c, T)$ — зависимость давления от концентраций и температуры. Для идеального газа при этих условиях секущая гиперповерхность есть гиперплоскость, заданная

уравнением

$$\sum_{j=1}^n c_j = P_0/RT_0. \quad (4.33)$$

Пересечение гиперплоскости (4.32) с конусом концентраций есть центральная проекция $D(b)$ на эту плоскость, центр — в точке $c=0$.



ГЛАВА 5

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ДЕРЕВО

5.1. РАЗРЕЗАНИЕ МНОГОГРАННИКА ВЫПУКЛЫМ МНОЖЕСТВОМ

Этот раздел включает вспомогательные результаты. Основная его цель — свести описание связанных компонент $D \setminus U$ к описанию связанных компонент $D_1 \setminus U$. Приняты следующие обозначения:

D — выпуклый многогранник в R^m с непустой внутренностью (всегда является замкнутым), $m > 1$;

D_0 — множество, составленное из вершин D ;

D_1 — множество, составленное из всех точек ребер D , включая вершины;

D_l — множество всех точек l -мерных граней D , $D_0 \subset D_1 \subset \dots \subset D_m = D$;

$[x, y]$ — замкнутый отрезок прямой, соединяющий точки x и y ;

$[x, y] = \{\lambda x + (1-\lambda)y \mid \lambda \in [0, 1]\}$;

$(x, y) = \{\lambda x + (1-\lambda)y \mid \lambda \in (0, 1)\}$ — открытый отрезок;

$[x, y) = \{\lambda x + (1-\lambda)y \mid \lambda \in [0, 1)\}$;

$(x, y] = \{\lambda x + (1-\lambda)y \mid \lambda \in (0, 1]\}$;

U — выпуклое множество (не обязательно замкнутое).

Лемма 5.1. Пусть $N \in D \setminus U$. Тогда существует такая вершина $v \in D_0$, что $[v, N] \subset D \setminus U$.

Доказательство. Предположим противное. Тогда для каждой вершины $v \in D_0$ существует такое $\lambda_v > 0$, что $N + \lambda_v(v - N) \in U$. Множество D — выпуклый многогранник, поэтому существует такой набор чисел $\kappa_v \geq 0$ ($v \in D_0$), что $\sum_v \kappa_v v = N$, $\sum_v \kappa_v = 1$. Легко проверить, что

$$\sum_v \delta_v (N + \lambda_v(v - N)) = N, \quad (5.1)$$

где $\delta_v = \kappa_v \left| \left(\lambda_v \sum_{v'} (\kappa_{v'} / \lambda_{v'}) \right) \right| \geq 0$, $\sum_v \delta_v = 1$. Согласно (5.1) N принадлежит выпуклой оболочке множества точек $N + \lambda_v(v - N)$ ($v \in D_0$). Каждая из этих точек принадлежит U (по предположению). Так как U выпукло, отсюда следует, что $N \in U$, по по условию лем-

мы это не так: $N \notin U$. Следовательно, хотя бы для одного $v \in D_0$ отрезок $[v, N]$ не пересекается с U . Лемма доказана.

Таким образом, если точка выпуклого многогранника D не принадлежит некоторому выпуклому множеству U , то ее можно соединить с какой-нибудь вершиной D отрезком, не пересекающимся с U . Покажем теперь, что если две вершины D можно соединить лежащей в D непрерывной кривой так, чтобы эта кривая не пересекалась с U , то их можно соединить и ломаной, составленной из ребер D так, чтобы эта ломаная не пересекалась с U .

Лемма 5.2. Пусть $v, v' \notin D_0$, $v, v' \notin U$, $\varphi: [0, 1] \rightarrow D$ — непрерывная функция (путь), $\varphi(0) = v$, $\varphi(1) = v'$ и для любого $\varepsilon \in [0, 1]$ точка $\varphi(\varepsilon) \notin U$. Тогда существует такая последовательность вершин $v_0, \dots, v_l$, что каждые две последовательные вершины v_i и v_{i+1} связаны ребром D , $v_l = v'$, $v_0 = v$, и для любого $i = 1, \dots, l$ пересечение ребра $[v_i, v_{i+1}]$ с U пусто.

Доказательство. Будем последовательно преобразовывать путь φ , получая на k -м шаге путь φ_k , соединяющий v с v' и лежащий на D_{m-k} ($k = 1, \dots, m-1$). Сначала построим путь $\varphi_1: [0, 1] \rightarrow \partial D$ ($= D_{m-1}$). Рассмотрим два возможных случая:

1) в U содержится какая-нибудь внутренняя точка многогранника $D: N^0 \in U \cap \text{int } D$;

2) U не содержит никакой внутренней точки D .

В первом случае положим: φ_1 — центральная проекция φ на ∂D из центра N^0 . Эта центральная проекция π отображает $D \setminus \{N^0\}$ на ∂D и строится так. Пусть $N \in D$, $N \neq N^0$. Существует и единственно такое $\lambda > 0$, что $N^0 + \lambda(N - N^0)$ принадлежит ∂D . Полагаем $\pi(N) = N^0 + \lambda(N - N^0)$. Отображение π непрерывно на $D \setminus \{N^0\}$. Выбираем $\varphi_1(\tau) = \pi(\varphi(\tau))$ ($\tau \in [0, 1]$). Если путь φ не пересекается с U (ни для какого $\tau \in [0, 1]$ значение $\varphi(\tau)$ не принадлежит U), то и путь φ_1 не пересекается с U . Действительно, предположим противное: $\varphi_1(\tau) \in U$. Тогда $[N^0, \varphi_1(\tau)] \subset U$ ввиду выпуклости U . По построению $\varphi(\tau) \in [N^0, \varphi_1(\tau)]$ и, следовательно, $\varphi(\tau) \in U$. Но по условию $\varphi(\tau) \notin U$. Получено противоречие, поэтому заключаем, что $\varphi_1(\tau) \notin U$. Во втором случае ввиду выпуклости D и U существует линейный функционал L , отделяющий $\text{int } D$ от U : для некоторого числа q значение $L(N) < q$ при $N \in \text{int } D$ и $L(N) \geq q$ при $N \in U$, поэтому $D \cap U$ лежит в гиперплоскости $L(N) = q$. Эта гиперплоскость не содержит точек $\text{int } D$, следовательно, ее пересечение с D либо пусто (тогда и $D \cap U = \emptyset$), либо совпадает с одной из собственных граней D . Таким образом, если $U \cap \text{int } D = \emptyset$, то $U \cap D$ либо пусто, либо лежит на одной из граней D . В этом случае существует ломаная из ребер, соединяющая v и v' и не пересекающаяся с U , так как граф, получаемый удалением из графа многогранника D всех ребер, принадлежащих одной собственной грани, связан. Последнее утверждение хорошо известно и легко может быть доказано индукцией по размерности D . Рекомендуем читателю проделать это в качестве упражнения.

Итак, если существует соединяющий v и v' путь в D , не пересекающийся с U , то такой путь существует и в $\partial D = D_{m-1}$. Предполо-

жим теперь, что существует путь в D_{m-k} , соединяющий v с v' и не пересекающийся с U :

$$\varphi_k: [0, 1] \rightarrow D_{m-k}, \varphi_k(0) = v, \varphi_k(1) = v', \varphi_k(\tau) \notin U \quad (\tau \in [0, 1]).$$

Построим такой же путь φ_{k+1} в D_{m-k-1} , если $m-k > 1$. Воспользуемся индукцией по числу $(m-k)$ -мерных граней D , относительная внутренность которых пересекается с $\varphi_k([0, 1])$. Если путь φ_k не пересекается с относительной внутренностью ни одной $(m-k)$ -мерной грани, то $\varphi_k(\tau) \in D_{m-k-1}$ при любом $\tau \in [0, 1]$, и можно положить $\varphi_{k+1} = \varphi_k$. Предположим, что если $\varphi_k([0, 1])$ пересекается с относительной внутренностью q $(m-k)$ -мерных граней, то существует путь $\varphi_{k+1}: [0, 1] \rightarrow D_{m-k-1}$, для которого $\varphi_{k+1}(0) = v$, $\varphi_{k+1}(1) = v'$, $\varphi_{k+1}(\tau) \notin U$ ($\tau \in [0, 1]$). Допустим теперь, что $\varphi_k([0, 1])$ пересекается с относительной внутренностью $(q+1)$ -й $(m-k)$ -мерной грани. Пусть s — одна из них. Рассмотрим два случая:

1) в относительной внутренности s существует точка N^0 из U ;

2) пересечение относительной внутренности s с U пусто.

В первом случае каждой точке $\varphi_k(\tau)$, принадлежащей $\text{ri } s$, сопоставим ее центральную проекцию на rds из центра N^0 . Строится эта центральная проекция, как и выше, следующим образом. Пусть $N \in s$. Существует и единственно такое $\lambda(N) > 0$, что $N^0 + \lambda(N - N^0) \in \text{rds}$. Полагаем $\pi(N) = N^0 + \lambda(N - N^0)$. Отображение π можно непрерывно продолжить на все $D_{m-k} \setminus \{N^0\}$:

$$\pi(N) = \begin{cases} N^0 + \lambda(N)(N - N^0), & \text{если } N \in s; \\ N, & \text{если } N \notin s. \end{cases} \quad (5.2)$$

Ввиду выпуклости $\check{U}$, если $N \notin U$, то и $\pi(N) \notin U$. Полагаем $\varphi'_k(\tau) = \pi(\varphi_k(\tau))$ ($\tau \in [0, 1]$, π определено согласно (5.2)). Путь φ'_k соединяет v и v' , не пересекается с U , и число тех граней D размерности $m-k$, с относительной внутренностью которых он пересекается, на единицу меньше, чем у φ_k . По предположению индукции отсюда следует, что существует путь $\varphi_{k+1}: [0, 1] \rightarrow D_{m-k-1}$, для которого $\varphi_{k+1}(0) = v$, $\varphi_{k+1}(1) = v'$, $\varphi_{k+1}(\tau) \notin U$ ($\tau \in [0, 1]$). Во втором случае ($U \cap \text{ri } s = \emptyset$) найдем точки первого входа в s и последнего выхода из s пути $\varphi_k: \tau_1 = \min \{\tau | \varphi_k(\tau) \in s\}$, $\tau_2 = \max \{\tau | \varphi_k(\tau) \in s\}$. Обозначим $N^1 = \varphi_k(\tau_1)$, $N^2 = \varphi_k(\tau_2)$. Заменим φ_k на отрезке $[\tau_1, \tau_2]$ линейной функцией

$$\varphi'_k(\tau) = \begin{cases} N^1 + (\tau - \tau_1)(N^2 - N^1)/(\tau_2 - \tau_1), & \text{если } \tau_1 \leq \tau \leq \tau_2; \\ \varphi_k(\tau) & \text{в противном случае.} \end{cases} \quad (5.3)$$

Путь φ'_k соединяет v и v' , не пересекается с U , а число граней размерности $m-k$, с относительной внутренностью которых он пересекается, не больше, чем для φ_k . Если $m-k > 1$, то существует точка $N^0 \in \text{ri } s$, которая не лежит на кривой $\varphi'_k - \varphi'_k(\tau) \neq N^0$ ($\tau \in [0, 1]$). Каждой точке $\varphi'_k(\tau)$ (5.3), принадлежащей $\text{ri } s$, сопоставим ее центральную проекцию на rds из центра N^0 (см. (5.2)). Получим путь $\varphi''_k(\tau) = \pi(\varphi'_k(\tau))$. Этот путь φ''_k соединяет v и v' , не

пересекается с U , и число тех граней D размерности $m - k$, с относительной внутренностью которых он пересекается, на единицу меньше, чем у φ_k . По предположению индукции отсюда следует, что существует путь $\varphi_{k+1}: [0, 1] \rightarrow D_{m-k-1}$, для которого $\varphi_{k+1}(0) = v$, $\varphi_{k+1}(1) = v'$, $\varphi_{k+1}(\tau) \notin U$ ($\tau \in [0, 1]$).

Итак, если $m - k > 1$ и если существует путь $\varphi_k: [0, 1] \rightarrow D_{m-k}$, соединяющий v с v' , но не пересекающийся с U , то существует такой же путь и в D_{m-k-1} — отображение $\varphi_{k+1}: [0, 1] \rightarrow D_{m-k-1}$. Отсюда получаем: существует путь $\psi: [0, 1] \rightarrow D_1$, соединяющий v и v' и не пересекающийся с U . Из такого пути легко выбрать ломаную с требуемыми свойствами, выбрасывая все петли, т. е. такие отрезки $[\tau_0, \tau_1]$, что $\psi(\tau_0) = \psi(\tau_1)$. Выбрасывание означает замену ψ на

$$\psi'(\tau) = \begin{cases} \psi(\tau(1 - (\tau_1 - \tau_0))), & \text{если } \tau(1 - (\tau_1 - \tau_0)) \leq \tau_0; \\ \psi(1 - (1 - \tau)(1 - (\tau_1 - \tau_0))) & \text{— в противном случае.} \end{cases} \quad (5.4)$$

Формула (5.4) для $\psi'(\tau)$ означает, что отрезок $[\tau_0, \tau_1]$ выброшен, а оставшиеся отрезки $[0, \tau_0]$ и $[\tau_1, 1]$ растянуты (коэффициент растяжения $1/(1 - (\tau_1 - \tau_0))$) и склеены. Лемма доказана.

Компонента линейной связности множества $D \setminus U$, содержащая точку N^0 , — это совокупность всех точек N , для которых найдется непрерывный путь в $D \setminus U$, соединяющий N^0 с N . Любые две точки, лежащие в одной компоненте линейной связности $D \setminus U$, могут быть соединены непрерывными путями, лежащими в $D \setminus U$. Леммы 5.1, 5.2 позволяют найти число компонент линейной связности $D \setminus U$, если известно их число для $D_1 \setminus U$, так как в каждой компоненте линейной связности $D \setminus U$ лежит хотя бы одна вершина D . По лемме 5.2, если две вершины D лежат в одной компоненте линейной связности $D \setminus U$, то они лежат в одной компоненте линейной связности $D_1 \setminus U$. С другой стороны, если две вершины D принадлежат одной компоненте линейной связности $D_1 \setminus U$, то они тем более лежат в одной компоненте линейной связности $D \setminus U$ — непрерывный путь в $D_1 \setminus U$ является непрерывным путем в $D \setminus U$. Таким образом, справедливо следующее предложение.

Предложение 5.1. Пусть $W_1, \dots, W_q$ — компоненты линейной связности $D \setminus U$. Тогда $W_i \cap D_0 \neq \emptyset$ для любого $i = 1, \dots, q$ и $W_i \cap D_1$ — компоненты линейной связности $D_1 \setminus U$.

Пересечение $D_1 \cap U$ устроено весьма просто. Ввиду выпуклости U оно состоит из конечного числа отрезков (не обязательно замкнутых). Если d — ребро D и $d \cap U \neq \emptyset$, то на d существуют такие точки x, y , что $d \cap U$ есть один из отрезков $[x, y]$, (x, y) , $[x, y)$ или $(x, y]$. Можно еще более упростить изучение компонент линейной связности $D_1 \setminus U$, если перейти от D_1 к графу $\tilde{D}$ (мы будем различать D_1 — подмножество R^m и граф $\tilde{D}$). Обозначим U_0 — совокупность вершин D , лежащих в U , U_1 — совокупность ребер D , пересекающихся с U . Рассмотрим граф, полученный из $\tilde{D}$ выбрасыванием всех вершин, входящих в U_0 , и всех ребер, входящих в U_1 . Обозначим его $\tilde{D} \setminus U$. Из леммы 5.2 получаем следующее предложение.

Предложение 5.2. Пусть $W_1, \dots, W_q$ — компоненты линейной связности $D \setminus U$. Тогда $W_i \cap D_0$ для каждого $i = 1, \dots, q$ состоят

из вершин D , принадлежащих одной связной компоненте графа $D \setminus U$.

Таким образом, существует взаимно однозначное соответствие между связными компонентами графа $D \setminus U$ и компонентами линейной связности $D \setminus U$. Чтобы найти связные компоненты графа $D \setminus U$, достаточно выяснить, какие вершины D лежат в U и какие ребра D пересекаются с U , удалить соответствующие вершины и ребра из D и найти связные компоненты полученного графа.

Пусть множество U задано системой неравенств и уравнений. Опишем компоненты линейной связности $D \setminus U$ неравенствами и уравнениями. Для этого построим сначала выпуклый многогранник $Q \subset U$, разделяющий D на такое же количество компонент линейной связности, что и U : каждой компоненте $D \setminus U$ должна соответствовать содержащая ее компонента $D \setminus Q$. Многогранник Q построим как выпуклую оболочку конечного множества точек. Для этого выберем на каждом пересекающемся с U ребре $d \subset D$ точку e_d , принадлежащую U . Обозначим множество таких точек Q_d . Положим

$$Q = \text{co}(U_0 \cup Q_d). \quad (5.5)$$

Если одна из вершин, лежащих на ребре d , принадлежит U , то положим: e_d есть та вершина. В этом случае $e_d \in U_0$. Поскольку в (5.5) фигурирует объединение U_0 с Q_d , эту точку e_d можно не включать в Q_d . Окончательно определим Q_d так: рассмотрим совокупность ребер $d \subset D$, пересечение которых с U непусто, но не содержит вершин D ; выберем на каждом таком ребре точку $e_d \in U$, $e_d \in \text{ri } d$; совокупность таких точек обозначим Q_d .

Лемма 5.3. *Многогранник Q имеет своими вершинами все точки $U_0 \cup Q_d$. Число компонент линейной связности $D \setminus Q$ совпадает с их количеством в $D \setminus U$. Если $W_1, \dots, W_q$ — компоненты линейной связности $D \setminus U$, а $V_1, \dots, V_q$ — компоненты линейной связности $D \setminus Q$, то между ними можно установить взаимно однозначное соответствие таким образом, чтобы $W_i \subset V_i$ для всех $i = 1, \dots, q$. При этом $W_i = V_i \setminus U$.*

Доказательство. Точка $e \in U_0 \cup Q_d$ не является вершиной Q тогда и только тогда, когда найдутся такие $e_1, \dots, e_p \in U_0 \cup Q_d$ и $\lambda_1, \dots, \lambda_p > 0$, что $e \neq e_i$ ($i = 1, \dots, p$) и

$$\sum_{i=1}^p \lambda_i = 1, \quad \sum_{i=1}^p \lambda_i e_i = e. \quad (5.6)$$

Поскольку все точки из U_0 являются вершинами D , а $U_0 \cup Q_d \subset D$, все точки из U_0 являются и вершинами Q : при $e \in U_0$ (5.6) возможно только в том случае, когда $e = e_i$ для какого-нибудь $i = 1, \dots, p$. Для точки $e \neq e_i$ ($i = 1, \dots, p$), лежащей в относительной внутренности ребра $d \subset D$, (5.6) возможно только тогда, когда среди e_i ($i = 1, \dots, p$) есть хотя бы две точки, принадлежащие тому же ребру d . Однако по построению в $U_0 \cup Q_d$ не может быть трех различных точек, принадлежащих одному ребру d . Итак, $U_0 \cup Q_d$ — множество вершин Q . Утверждения леммы о компонентах линейной связности $D \setminus Q$ и $D \setminus U$ следуют непосредственно из определения Q , предложения 5.2 и того, что $Q \subset U$ ввиду выпуклости U .

Опишем компоненты линейной связности $D \setminus Q$. После этого можно будет воспользоваться соотношением $W_i = V_i \setminus U$ из леммы 5.3 для описания компонент линейной связности $D \setminus U$.

Лемма 5.4. Пусть $V_1, \dots, V_q$ — компоненты линейной связности $D \setminus Q$. Тогда для любого $i = 1, \dots, q$ множество $Q \cup V_i$ выпукло.

Доказательство. Пусть $N^1, N^2 \in Q \cup V_i$. Докажем, что отрезок прямой, соединяющий N^1 с N^2 , лежит в $Q \cup V_i$: $[N^1, N^2] \subset Q \cup V_i$. Возможны четыре случая:

а) $N^1, N^2 \in Q$, тогда и соединяющий их отрезок лежит в Q ;

б) $N^1 \in Q, N^2 \notin Q$, ввиду выпуклости и замкнутости Q отрезок $[N^1, N^2]$ разбивается на два: $[N^1, N^3] \subset Q$ и $(N^3, N^2]$, $(N^3, N^2] \cap Q = \emptyset$. Если бы в $(N^3, N^2]$ существовала точка из V_j ($j \neq i$), то это означало бы существование отрезка, соединяющего $N^2 \in V_i$ с какой-то точкой из V_j ($j \neq i$) и не пересекающегося с Q . Но по определению V_j это невозможно, следовательно, $[N^1, N^2] \subset Q \cup V_i$;

в) $N^1, N^2 \notin Q$, и отрезок $[N^1, N^2]$ не пересекается с Q . Тогда $[N^1, N^2]$ не пересекается и с V_j при $j \neq i$ — иначе существовали бы отрезки, соединяющие $N^1, N^2 \in V_i$ с какими-нибудь точками из других компонент V_j ($j \neq i$) и не пересекающие Q ;

г) $N^1, N^2 \notin Q$, и отрезок $[N^1, N^2]$ пересекается с Q . Ввиду выпуклости и замкнутости Q отрезок $[N^1, N^2]$ разбивается на три отрезка $[N^1, N^3], [N^3, N^4], (N^4, N^2]$: $[N^1, N^3] \cap Q = \emptyset$, $[N^3, N^4] \subset Q$, $(N^4, N^2] \cap Q = \emptyset$. Как и выше, $[N^1, N^3] \subset V_i$, $(N^4, N^2] \subset V_i$, а $[N^3, N^4] \subset Q$, поэтому $[N^1, N^2] \subset Q \cup V_i$.

Лемма 5.4 допускает следующее обобщение.

Предложение 5.3. Пусть U — произвольное выпуклое множество, $W_1, \dots, W_q$ — компоненты линейной связности $D \setminus U$, I — произвольное подмножество $\{1, \dots, q\}$. Тогда множество $U \cap \left(\bigcup_{i \in I} W_i \right)$ выпукло.

Доказательство, по сути, совпадает с доказательством леммы 5.4.

Используем лемму 5.4 для описания $Q \cup V_i$ как выпуклой оболочки конечного множества.

Лемма 5.5. Множество $Q \cup V_i$ есть выпуклый многогранник:

$$Q \cup V_i = \text{co} (U_0 \cup Q_d \cup (V_i \cap D_0)). \quad (5.7)$$

Доказательство. Обозначим многогранник, стоящий в правой части (5.7), через R_i . Очевидно включение $R_i \subset Q \cup V_i$, поскольку R_i есть выпуклая оболочка элементов $Q \cup V_i$, а по лемме 5.4 $Q \cup V_i$ выпукло. Для доказательства обратного включения рассмотрим компоненты линейной связности множества $D \setminus R_i$. Ввиду включений $R_i \subset Q \cup V_i, Q \subset R_i$ таковыми компонентами являются, в частности, V_j ($j \neq i$). Если бы $V_i \setminus R_i$ было непусто, то оно содержало бы какие-нибудь вершины D — по лемме 5.1 каждая компонента линейной связности $D \setminus R_i$ содержит хотя бы одну вершину D . Однако по определению (5.7) все лежащие в V_i вершины D принадлежат R_i . Следовательно, $V_i \setminus R_i = \emptyset$. Лемма доказана.

Итак, $Q \cup V_i$ есть выпуклая оболочка конечного множества точек, в которое входят все вершины Q , а также лежащие в V_i вершины D .

Лемма 5.5 допускает обобщение следующего вида.

Предложение 5.4. Пусть I — произвольное подмножество $\{1, \dots, q\}$. Тогда

$$Q \cup \left(\bigcup_{i \in I} V_i \right) = \text{co} \left(U_0 \cup Q_d \cup \left(D_0 \cap \left(\bigcup_{i \in I} V_i \right) \right) \right). \quad (5.8)$$

Правая часть (5.8) — выпуклый многогранник, являющийся выпуклой оболочкой конечного множества, в которое входят все вершины Q , а также все лежащие в V_i при $i \in I$ вершины D .

По лемме 5.3 каждая компонента линейной связности $W_i \subset D \setminus U$ имеет вид $V_i \setminus U$, где V_i — компонента $D \setminus Q$. Поскольку $Q \subset U$, можно записать

$$W_i = (Q \cup V_i) \setminus U. \quad (5.9)$$

Если U задано уравнениями и неравенствами, то формулы (5.7) и (5.9) дают возможность задать W_i с помощью уравнений и неравенств. Действительно, выпуклая оболочка конечного множества (5.7) задается системой линейных неравенств, хотя поиск этой системы по данному множеству может быть весьма громоздкой процедурой. Разность множеств (5.9), заданных уравнениями и неравенствами, также может быть легко задана уравнениями и неравенствами.

Итак, чтобы описать компоненты линейной связности $D \setminus U$, надо:

1. Найти все вершины D , входящие в U — множество U_0 .
2. Найти все ребра D , пересекающиеся с U — множество U_1 .
3. Удалить из графа $\tilde{D}$ многогранника D все вершины, входящие в U_0 , и все ребра, входящие в U_1 , — построить граф $\tilde{D} \setminus U$.
4. Найти все связные компоненты графа $\tilde{D} \setminus U$. Обозначим множества вершин, входящих в эти связные компоненты, $V_{01}, \dots, V_{0q}$ (будем одинаково обозначать множества вершин графа и множества соответствующих вершин многогранника, это не приведет к путанице).

5. Сопоставим ребрам $d \subset D$, входящим в U_1 , но не содержащим вершин из U_0 , точки $e_d \in d \cap U$. Множество точек e_d — по одной для каждого ребра d — обозначим Q_d .

6. Для каждого $i = 1, \dots, q$ построить (описать неравенствами) многогранник

$$R_i = \text{co} (U_0 \cup Q_d \cup V_{0i}). \quad (5.10)$$

7. Компонент линейной связности у $D \setminus U$ ровно q , каждая из них может быть задана, как

$$W_i = R_i \setminus U. \quad (5.11)$$

5.2. ПРОСТРАНСТВО СВЯЗНЫХ КОМПОНЕНТ ПОВЕРХНОСТЕЙ УРОВНЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ЛЯПУНОВА — ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ДЕРЕВО

Рассмотрим закрытую гомогенную химическую систему при фиксированных условиях. В понятие «фиксированные условия» мы будем включать: для изобарических изотермических условий — за-

данные давление P и температуру T , для изохорических изотермических — заданные объем V и температуру T , для теплоизолированных изохорических процессов — заданные V и внутреннюю энергию U , для теплоизолированных изобарических — P и энтальпию H и т. д. Зафиксируем также некоторое значение балансов (линейных законов сохранения) $b = b^0$. Многогранник $D(b^0)$ далее обозначаем просто D . По предположению при данных условиях в относительной внутренности D существует единственная точка равновесия N^* , являющаяся точкой минимума термодинамической функции Ляпунова G . Функция G определена в D и выпукла в D . Она ограничена снизу значением $g^* = G(N^*)$, а сверху может быть и не ограничена. Более того, она может быть не всюду конечна в D — для неизотермических систем могут существовать точки $N \in D$, в которых $G(N) = \infty$. Это означает, что при данных условиях состав N не может быть получен. Например, для изолированных систем при данном значении внутренней энергии U обращение $G(N) = \infty$ означает: при этом U и положительной температуре состав N реализоваться не может.

Напомним основные свойства G :

1) G — замкнутая функция, это означает, что множество точек $\{(N, g) | g \geq G(N)\}$ замкнуто в множестве пар (N, x) ($N \in D, x \in (-\infty, \infty)$) — в $D \times (-\infty, \infty)$;

2) G — строго выпуклая в D функция, т. е. множество пар $\{(N, g) | g \geq G(N)\}$ выпукло и ни для какого конечного g не существует в D отрезка прямой, на котором функция G постоянна и равна g ;

3) G непрерывна на множестве $\text{dom } G = \{N \in D | G(N) < \infty\}$, и $\text{dom } G$ открыто в D , отсюда, в частности, следует, что множества $S_g = \{N \in D | G(N) = g\}$ ($g^* \leq g \leq \infty$) замкнуты, а множества $U_g = \{N \in D | G(N) < g\}$ ($g^* \leq g \leq \infty$) открыты в D .

Основные обозначения:

$\text{dom } G = \{N \in D | G(N) < \infty\}$ — множество тех точек $N \in D$, на которых G принимает конечные значения, предполагается, что $\text{dom } G$ — открытое в D множество;

$S_g = \{N \in D | G(N) = g\}$ ($g^* \leq g \leq \infty$) — множество тех точек $N \in D$, в которых $G(N) = g$, множества S_g замкнуты;

$U_g = \{N \in D | G(N) < g\}$ ($g^* \leq g \leq \infty$) — множество тех точек $N \in D$, в которых $G(N) < g$, множества U_g открыты в D ;

$N^1 \geq N^2$, если $N^1 N^2 \in D$ и существует непрерывный путь в D , для которого $\varphi(0) = N^1$, $\varphi(1) = N^2$ и $G(\varphi(\tau))$ — монотонная невозрастающая функция $\tau \in [0, 1]$;

$N^1 \sim N^2$, если $N^1, N^2 \in D$, $N^1 \geq N^2$ и $N^2 \geq N^1$;

$V(N) = \{N' \in D | N \geq N'\}$ — множество тех точек $N' \in D$, для которых $N \geq N'$.

Напомним, что множество называется *открытым* в D , если оно есть пересечение открытого в евклидовом пространстве E множества с D . В частности, D — открытое в D множество.

Отображение $\varphi: [0, 1] \rightarrow D$, для которого $G(\varphi(\tau))$ — невозрастающая функция, есть в точности термодинамически допустимый путь.

(см. гл. 2). По определению $N^1 \geq N^2$ тогда и только тогда, когда существует термодинамически допустимый путь, идущий от N^1 к N^2 , поэтому основная задача — исследование для данного начального состава N множества $V(N)$, элементы которого могут быть получены из N при движении по термодинамически допустимым путям. Изучим сначала пространство классов эквивалентности $D/\sim = Y$. Это важно, поскольку для любых N^1, N^2, N^3 , если $N^1 \geq N^2, N^2 \geq N^3$, то и $N^1 \geq N^3$ — отношение $\geq$ транзитивно, в частности, $V(N) = V(N')$ тогда и только тогда, когда $N \sim N'$. Транзитивность $\geq$ вытекает непосредственно из определения, так же как и следующая лемма.

Лемма 5.6. Пусть $x, y \in D$. Соотношение $x \sim y$ равносильно тому, что x и y принадлежат одной компоненте линейной связности множества S_g для некоторого g .

Естественно возникает идея — пронумеровать компоненты линейной связности поверхностей S_g компонентами $D \setminus U_g$ — те, в свою очередь, можно пронумеровать множествами вершин D (см. предыдущий раздел). Это осуществимо, поскольку G — замкнутая функция, непрерывная на $\text{dom } G$.

Лемма 5.7. Пусть $g^* < g < \infty$. Тогда между компонентами линейной связности S_g и $D \setminus U_g$ можно установить взаимно однозначное соответствие таким образом, чтобы компонента S_g являлась границей в D соответствующей компоненты $D \setminus U_g$.

Доказательство. Определим отображение $f_g: D \setminus U_g \rightarrow S_g$: $f_g(N)$ — точка на отрезке $[N^*, N]$, для которой $G(f_g(N)) = g$. Ввиду строгой выпуклости G в D , замкнутости G и открытости в D множества $\text{dom } G$ функция f_g однозначно определена и непрерывна. Ее неподвижные точки — элементы S_g . Образ каждой компоненты линейной связности $D \setminus U_g$ линейно связан: образ непрерывного пути — непрерывный путь. Прообраз каждой компоненты линейной связности S_g также линейно связан. Действительно, пусть $f_g(N^1), f_g(N^2)$ принадлежат одной компоненте линейной связности S_g . Соединим N^1 и N^2 непрерывным путем в $D \setminus U_g$. Этот путь может быть составлен из движения по прямой от N^1 к $f_g(N^1)$, движения по S_g от $f_g(N^1)$ к $f_g(N^2)$ и движения по прямой от $f_g(N^2)$ к N^2 . Ввиду замкнутости G , если $G(N) > g$, то у N существует такая окрестность в D , для всех точек которой $G > g$. Поэтому граница $D \setminus U_g$ в D совпадает с S_g ($g < \infty$). Лемма доказана.

Лемма 5.8. $S_\infty = D \setminus U_\infty$ ($U_\infty = \text{dom } G$).

Эта лемма — прямое следствие определений.

Для каждого $N \in D$ обозначим $\bar{N}$ класс эквивалентности по отношению $\sim$, содержащий N . На множестве классов эквивалентности $D/\sim$ определим частичный порядок $\geq$: $\bar{N}^1 \geq \bar{N}^2$, если $N \geq N'$ для каждых $N \in \bar{N}^1, N' \in \bar{N}^2$ или, что эквивалентно, если существуют $N \in \bar{N}^1, N' \in \bar{N}^2$, для которых $N \geq N'$. Обозначим $W(N)$ компоненту линейной связности $D \setminus U_g$ ($g = G(N)$), соответствующую $\bar{N}$: $f_g(W(N)) = \bar{N}$.

Лемма 5.9. $W(N) = \{N' \in D \mid N' \geq N\}$.

Доказательство. Если $N' \in W(N)$, то термодинамически допустимый путь, соединяющий N' с N , можно построить так: сна-

чала пройдем по отрезку прямой $[N', f_g(N')]$, а потом, воспользовавшись линейной связностью $\bar{N} = f_g(W(N))$, — по непрерывному пути в $\bar{N}$, соединяющему $f_g(N')$ и N . Предположим теперь, что $N' \geq N$. Если N' принадлежит отличной от $W(N)$ компоненте линейной связности $D \setminus U_g$ ($g = G(N)$), то на любом непрерывном пути, соединяющем N' с N в D , найдутся точки U_g , в которых значение G меньше $g = G(N)$, такие пути не являются термодинамически допустимыми. Невозможно также, чтобы N' принадлежало U_g ($G(N') \geq G(N)$). Поэтому $N' \in W(N)$. Лемма доказана.

Отношение $\sim$ есть отношение термодинамической эквивалентности. Действительно, $N \sim N'$ тогда и только тогда, когда возможны непрерывные переходы от N к N' и обратно без изменения термодинамической функции Ляпунова. При этом для любого состава N^0 , если термодинамически допустим переход от N^0 к N , допустим и переход от N^0 к N' . Обратно, если допустим переход от N к N^0 , то допустим и переход от N' к N^0 . «Склеим» между собой термодинамически эквивалентные точки — перейдем от многомерного фазового пространства D к одномерному пространству $D/\sim = Y$ классов термодинамической эквивалентности. Будем называть Y *термодинамическим деревом*. Ниже будет показано, как можно изобразить Y в виде дерева на плоскости — ввиду наличия точек ветвления изобразить Y на прямой не удастся, за исключением случая $\dim D = 1$. Введем в Y координаты. Для этого сопоставим каждой точке $N \in D$ пару (число, конечное множество вершин D): $N \rightarrow (G(N), W(N) \cap D_0)$. Согласно леммам 5.7, 5.8 и предложению 5.2 термодинамически эквивалентным векторам состава N сопоставляются одинаковые пары, а неэквивалентным — разные, поэтому указанное соответствие взаимно однозначно сопоставляет каждому классу термодинамической эквивалентности $\bar{N}$ пару (значение G , конечное множество вершин D). Множество вершин D , входящее в эту пару, есть в точности совокупность тех вершин $v \in D_0$, для которых $v \geq N$. По предложению 5.2 эти вершины соответствуют вершинам одной связной компоненты графа $\bar{D} \setminus U_g$ ($g = G(N)$). Согласно лемме 5.9 $\bar{N}^1 \geq \bar{N}^2$ тогда и только тогда, когда $G(N^1) \geq G(N^2)$, $W(N^1) \cap D_0 \subseteq W(N^2) \cap D_0$. Поэтому на множестве пар (g, M) (g — число, M — множество вершин связной компоненты графа $\bar{D} \setminus U_g$) существует естественный порядок: $(g, M) \geq (g', M')$, если $g \geq g'$, $M \subseteq M'$. По определению $\bar{N} \geq \bar{N}'$ тогда и только тогда, когда отношением $\geq$ связаны их координаты: $(g, M) \geq (g', M')$. Опишем пространство P как множество всех координатных пар (g, M) с отношением $\geq$. Для этого укажем при любом g ($g^* \leq g \leq \infty$) совокупность всех таких M , что (g, M) — координаты точки из Y . Рассмотрим граф $\bar{D}$ многогранника D . Будем одинаково обозначать вершины и ребра D и соответствующие вершины и ребра $\bar{D}$. Совокупность всех таких M , что (g, M) — координаты точек из Y , совпадает с совокупностью множеств вершин $\bar{D}$, принадлежащих связным компонентам графа $\bar{D} \setminus U_g$: (g, M) тогда и только тогда соответствует точке $\bar{N} \in Y$, когда M — множество вершин одной из связных компонент графа $\bar{D} \setminus U_g$, $M \neq \emptyset$. Для данного g следует построить граф $\bar{D} \setminus U_g$, удалив из графа $\bar{D}$ все вершины v , в которых $G(v) <$

$< g$, и все ребра d , для которых $\min_{N \ni d} G(N) < g$. Найдя связные ком-

поненты полученного графа, мы тем самым найдем все M , для которых (g, M) соответствует некоторому элементу Y .

Заметим, что граф $\bar{D} \setminus U_g$ один и тот же для целого отрезка значений g . Действительно, пусть $g < g'$, ни для какой вершины v не выполняется неравенство $g \leq G(v) < g'$, и ни для какого ребра d не выполняется неравенство $g \leq \min_{N \ni d} G(N) < g'$. Тогда графы $\bar{D} \setminus U_g$

и $\bar{D} \setminus U_{g'}$ совпадают. Совпадают при этом и совокупности множеств M , для которых $(g, M), (g', M)$ соответствуют элементам Y , поэтому если необходимо описать все пары (g, M) , соответствующие точкам Y , можно поступить следующим образом.

1. Вычислить $G(v)$ для всех вершин $v \in D_0$.

2. Вычислить $\varepsilon_d = \min_{N \ni d} G(N)$ для всех ребер $d \in D_1$.

3. Упорядочить множество чисел $\{G(v) | v \in D_0\} \cup \{\varepsilon_d | d \in D_1\}$ в соответствии с порядком их следования на прямой. Обозначим это упорядоченное множество $g_1 < g_2 < \dots < g_l$.

4. Положим $g_0 = g^*$. Найти для каждого g_i ($i = 1, \dots, l$) граф $\bar{D} \setminus U_{g_i}$ и его связные компоненты. Обозначим множества вершин этих связных компонент через $M_i^1, \dots, M_i^r$.

Если $g \in (g_{i-1}, g_i]$ ($g_{i-1} < g \leq g_i$), то совокупность всех M , для которых (g, M) соответствует элементу Y , есть $M_i^1, \dots, M_i^r$.

Удобно описывать связные компоненты $\bar{D} \setminus U_g$ с помощью некоторых числовых функций на графе $\bar{D}$, хотя вычислительно это не самый короткий путь. Сопоставим каждому ребру d число $\varepsilon_d = \min_{N \ni d} G(N)$. Каждой цепи P из ребер $\bar{D}$ сопоставим число ε_P — ми-

нимум ε_d по всем встречающимся в P ребрам. Пары различных вершин v^1, v^2 сопоставим $\varepsilon(v^1, v^2)$ — максимум ε_P по всем соединяющим v^1 и v^2 цепям (достаточно рассматривать простые цепи). Функция $\varepsilon(v^1, v^2)$ обладает следующими свойствами:

1) $\varepsilon(v^1, v^2) = \varepsilon(v^2, v^1)$;

2) для любых трех различных вершин v^1, v^2, v^3

$$\varepsilon(v^1, v^3) \geq \min \{ \varepsilon(v^1, v^2), \varepsilon(v^2, v^3) \}; \quad (5.12)$$

3) $\varepsilon(v^1, v^2) \leq \min \{ G(v^1), G(v^2) \}$.

Строгое неравенство в 3) имеет место в том случае, когда $G(v^1) < \infty$ или $G(v^2) < \infty$.

Для каждого g рассмотрим множество вершин $D_{0g} = \{v \in D_0 | G(v) \geq g\}$. На этом множестве можно ввести отношение $v^1 \approx_g v^2$, если $\varepsilon(v^1, v^2) \geq g$, либо $v^1 = v^2$. В силу (5.12) это — отношение эквивалентности (не путать с отношением $\sim$ термодинамической эквивалентности). Классы эквивалентности в D_{0g} по отношению $\approx_g$ есть в точности множества вершин, составляющие связные компоненты $\bar{D} \setminus U_g$.

Можно представить Y в виде дерева на плоскости. Покажем, как это сделать. Предположим сначала, что G — ограниченная в D

функция. Точку $(g, M) \in Y$ будем изображать точкой на плоскости, откладывая g по вертикальной оси. Проекция (g, M) на горизонтальную ось выбирается из соображений удобства — чтобы избежать самопересечений. Построим сначала вершины Y . Они бывают трех типов: корень, концевые вершины и точки ветвления. *Корень* — точка (g^*, D_0) . Пара (g, M) называется *концевой вершиной*, если M состоит из одной вершины, а g — значение G в этой вершине: $M = \{v\}$, $g = G(v)$. Пара (g, M) называется *точкой ветвления*, если M содержит такие две вершины v^1, v^2 , что $g = \varepsilon(v^1, v^2)$. Вершины (g', M') и (g'', M'') соединяются ребром (на диаграмме — отрезком прямой), если $(g'', M'') \geq (g', M')$ и ни для какой третьей вершины дерева (g^0, M^0) не выполняется $(g'', M'') \geq (g^0, M^0) \geq (g', M')$. Если вершины (g', M') и (g'', M'') ($g'' > g'$) соединены ребром, то точкам этого ребра соответствуют пары (g, M'') , $g'' \geq g \geq g'$.

Если G принимает в некоторых точках D бесконечные значения, то кроме описанных собственных концевых вершин (g, M) , $g^* < g < \infty$, появляются несобственные концевые вершины (∞, M) , где M — классы эквивалентности в D_{∞} по отношению $\approx_{\infty}$: $v^1 \approx_{\infty} v^2$, если $\varepsilon(v^1, v^2) = \infty$, либо $v^1 = v^2$. При этом удобно в качестве вертикальной координаты откладывать не g , а, например, $x = (g - g^*) / (1 + g - g^*)$ — чтобы была возможность изобразить точки с $g = \infty$ ($x = 1$). Вместо этой функции x , можно выбрать, например, $x = (2/\pi) \arctg(g - g^*)$ или любую другую монотонную функцию от $g - g^*$, имеющую конечный предел при $g - g^* \rightarrow \infty$. В остальном построение термодинамического дерева для неограниченных функций G совпадает с описанным построением для ограниченных G . Примеры диаграмм см. ниже в разд. 5.5.

Если $(g, M) \geq (g', M')$, то можно пройти по дереву «сверху вниз» и из точки (g, M) в точку (g', M') . Таким образом, отношение $\geq$ приобретает наглядный геометрический смысл.

Итак, если отождествить между собой термодинамически эквивалентные точки, то фазовое пространство — балансный многогранник — переходит в термодинамическое дерево — одномерный континуум-дендрит с конечным числом точек ветвления. Это дерево полностью характеризует систему термодинамически допустимых путей в D .

5.3. ОБРАЗ СОСТАВА НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ ДЕРЕВЕ

В предыдущем разделе описано, как строить термодинамическое дерево — пространство классов термодинамической эквивалентности составов в балансном многограннике $D(b)$ при заданных условиях. Пусть это дерево построено. Если (g, M) и (g', M') — две точки дерева, то легко их сравнить — решить вопрос: достижима ли точка (g', M') из точки (g, M) . Действительно, $(g, M) \geq (g', M')$ тогда и только тогда, когда $g \geq g'$ и $M \subseteq M'$. Составы N и N' также легко сравнить, если известны координаты из образов в Y . Первая координата, g , ищется сразу: $g = G(N)$. Покажем, как найти вторую

координату, M . Пусть $g = G(N) < \infty$ и вершины D , для которых $G(v) \geq g$, разбиты на классы эквивалентности $M_1, \dots, M_l$ по отношению $\approx_g$: $v^1 \sim_g v^2$, если $\varepsilon(v^1, v^2) \geq g$. Образ N в Y есть (g, M_i) для некоторого $i = 1, \dots, l$. Чтобы найти вторую координату — M_i , достаточно найти хотя бы одну вершину $v \in M_i$. Поскольку множества M_i, M_j при различных i, j не пересекаются, можно, найдя один элемент $v \in M_i$, отыскать то из множеств $M_1, \dots, M_l$, которому v принадлежит, — это и будет M_i .

Итак, чтобы найти вторую координату образа состава N на термодинамическом дереве, достаточно отыскать одну вершину $v \in D_0$, для которой $v \geq N$. Чтобы найти ее, воспользуемся леммой 5.1: существует такая вершина $v \in D_0$, что на отрезке $[v, N]$ значения G не меньше, чем $G(N)$. Функция G выпукла, и $G(N)$ — минимум G на отрезке прямой $[v, N]$, поэтому на отрезке $[v, N]$ функция G монотонно убывает от v к N . Этот отрезок, проходимый по направлению от v к N ($\varphi(\tau) = \tau N + (1 - \tau)v$) — термодинамически допустимый путь, и $v \geq N$. Достаточно найти такую вершину $v \in D_0$, что на отрезке $[v, N]$ выполнено неравенство $G \geq G(N)$. Это можно было бы сделать, рассмотрев все отрезки $[v, N]$ ($v \in D_0$) и найдя минимум G на каждом из них. Однако можно поступить и проще. Пусть N — внутренняя точка $D(b)$. Проведем через N опорную гиперплоскость к выпуклому множеству, задаваемому неравенством $G \leq G(N)$. Эта гиперплоскость разрезает D на два выпуклых множества, в каждом из них есть вершины D , а в одном из них $G \geq G(N)$ — выберем из него произвольную вершину v . На отрезке $[v, N]$ будет $G \geq G(N)$. Следовательно, $v \geq N$ — искомая вершина (одна из возможных). Если N — внутренняя точка некоторой грани $s \subset D(b)$, то поступим так же, с той только разницей, что гиперплоскость будем проводить не в E , а в $E(I_s)$, где I_s — индекс грани, либо, что приведет к тому же результату, в линейном подмногообразии в $E(I_s)$, задаваемом уравнениями $b(N) = b$. При этом найдем вершину $v \in s$, $v \geq N$.

Градиент функции G во внутренней точке N (все $N_i > 0$) есть вектор безразмерных псевдопотенциалов: $\partial G / \partial N_i = m^i$. Гиперплоскость, опорная к множеству $G \leq G(N)$ в точке N , задается уравнением

$$\sum_{i=1}^n (N_i - N'_i) m^i(N) = 0. \quad (5.13)$$

Искомая вершина v ($v \geq N$) находится с помощью неравенства

$$\sum_{i=1}^n (v_i - N_i) m^i(N) \geq 0. \quad (5.14)$$

Подчеркнем, что, возможно, не все вершины $v \in D_0(b)$, для которых $v \geq N$, удовлетворяют (5.14). Однако, как уже говорилось, достаточно найти одну — множество остальных отыщется как содержащий ее класс эквивалентности вершин графа $D \setminus U_g$ по отношению $\approx_g$ ($g = G(N) < \infty$).

На грани s неравенство (5.14) заменяется на

$$\sum_{i \in I_s} (v_i - N_i) m^i(N) \geq 0 \quad (v \in s). \quad (5.15)$$

Итак, воспользовавшись неравенствами (5.14) для внутренних точек D или (5.15) для внутренних точек грани $s \subset D$, находим вершину $v \geq N$. Зная ее, находим содержащий v класс эквивалентности вершин M графа $\bar{D} \setminus U_g$ по отношению $v^1 \approx_g v^2$, если $\varepsilon(v^1, v^2) \geq g$ ($g = G(N)$). Координаты образа N на термодинамическом дереве Y суть (g, M) .

Существует несколько исключительных точек, для которых координаты (g, M) не могут быть найдены с помощью (5.14), (5.15): для таких точек вектор $m^i(N)$ ($i \notin I_s$) ортогонален всем разностям $v_i - N_i$ ($i \notin I_s, v \in s$). Во внутренности D такая точка одна — точка равновесия N^* . Для нее

$$\sum_{i=1}^n (v_i - N_i) m^i(N) = 0, \quad (5.16)$$

какова бы ни была вершина $v \in D_0$. Но поскольку N^* — точка минимума G в D , движение по отрезку прямой $[v, N^*]$ от произвольной вершины $v \in D_0$ к N^* — термодинамически допустимый путь, и $v \geq N^*$, поэтому координаты (g, M) образа точки N^* на термодинамическом дереве Y есть (g^*, D_0) (здесь D_0 — совокупность всех вершин графа $\bar{D}$; мы не делаем различия в обозначениях между вершинами D и вершинами $\bar{D}$). Аналогично для грани $s \subset D$ неравенство (5.15) не имеет решений, если N — точка минимума G на грани s . Обозначим: $g_s^* = \min_{N \in s} G(N)$ — минимальное значение G на грани $s \subset D$;

N_s^* — точка s , в которой $G(N_s^*) = g_s^*$. В частности, если s — вершина D , $s = \{v\}$, то $g_s^* = G(v)$, $N_s^* = v$. Каждая грань $s \subset D$ может рассматриваться как балансный многогранник для меньшего списка веществ. Тогда N_s^* — соответствующая точка равновесия.

Если в (5.15) $N = N_s^*$, то

$$\sum_{i \notin I_s} (v_i - N_{is}^*) m^i(N_s^*) = 0 \quad (5.17)$$

для любой вершины $v \in s$. Но так же, как и для N^* , любая вершина $v \in s$ может быть связана с N_s^* термодинамически допустимым путем: $v \geq N_s^*$ ($v \in s$), поэтому координаты (g, M) образа точки N_s^* на термодинамическом дереве Y определяются так: $g = g_s^*$, M — класс эквивалентности вершин графа $\bar{D} \setminus U_g$ по отношению $\approx_g$, содержащий хотя бы одну вершину грани s , а следовательно, и все вершины s .

5.4. ПРЕДЕЛЫ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА В ОДНОМ КЛАССЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ЭКВИВАЛЕНТНОСТИ

Мы описали, как найти точку (g, M) на термодинамическом дереве, если известен состав N . Не менее важна и интересна задача: в каких пределах изменяется N_i , если известна соответствующая N точка (g, M) — задан тем самым класс термодинамической эквивалентности.

Поставим задачу несколько шире. Пусть задан многогранник $D(b)$ и точка на соответствующем термодинамическом дереве — (g, M) , $g < \infty$. Надо найти максимум и минимум некоторой гладкой функции $h(N)$, если вектор N пробегает класс термодинамической эквивалентности с координатами на $Y(g, M)$.

Ниже существенно используется гладкость функций G в $\text{ri } D$ и ее строгая выпуклость во втором приближении. Решим сначала поставленную задачу, не предполагая, что $\partial G / \partial N_i \rightarrow -\infty$ при $N_i \rightarrow 0$ ($N \in D(b)$, $G(N) \leq g < \infty$). Впоследствии это условие будет использовано для упрощения решения.

Лемма 5.10. Пусть $g^* \leq g < \infty$. Тогда поверхность S_g локально линейно связна, т. е. у каждой точки $N \in S_g$ в любой ее окрестности существует линейно связная окрестность в S_g .

Не будем здесь доказывать эту лемму. Заметим только, что она — простое следствие наших предположений и является хорошим упражнением по общей топологии.

Из леммы 5.10 сразу следует, что точки максимума и минимума непрерывной функции h в классе термодинамической эквивалентности с координатами (g, M) суть точки, по крайней мере, локального максимума или минимума h на S_g . Поэтому поступим так: найдем точки локального экстремума h на S_g , потом определим, какая из них попадет в класс термодинамической эквивалентности с координатами (g, M) и, наконец, найдем среди них точки глобального максимума и минимума h в этом классе термодинамической эквивалентности.

Пусть $g > g^*$. Для внутренней точки $N \in \text{ri } D$ необходимое условие того, что N — точка локального экстремума h на S_g , есть существование таких чисел $\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_k$ (неопределенных множителей), что

$$G(N) = g, \quad \sum_{j=1}^n a_i^j N_j = b_i \quad (i = 1, \dots, k), \quad (5.18)$$

$$\partial h / \partial N_i = \lambda_0 \partial G / \partial N_i + \sum_{j=1}^k \lambda_j a_j^i \quad (i = 1, \dots, n).$$

Если $g = g^*$, то $G(N) = g$ для единственной точки $N = N^*$. Ясно, что эта точка есть точка экстремума h на S_g .

Если N лежит в относительной внутренности какой-либо грани s ($N \in \text{ri } s$) и N — точка локального экстремума h на S_g , то N — точка локального экстремума h на $\text{ri } s \cap S_g$.

Пусть $g \neq g^*$. Для точки $N \in \text{ri } s$ необходимые условия того, что N — точка локального экстремума h на $\text{ri } s \cap S_g$, есть существование таких $\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_k$ — неопределенных множителей, что

$$G(N) = g, \quad \sum_{j=1}^n a_i^j N_j = b_i \quad (i = 1, \dots, k), \quad (5.19)$$

$$\frac{\partial h}{\partial N_i} = \lambda_0 \frac{\partial G}{\partial N_i} + \sum_{j=1}^k \lambda_j a_j^i \quad (i \notin I_s), \quad N_i = 0 \quad (i \in I_s).$$

Если $g = g_s^*$, то $G(N) = g$ для единственной точки N_s^* в $ri\ s$. Ясно, что эта точка есть точка локального экстремума h на $S_g \cap ri\ s$.

Как система (5.18), так и система (5.19) содержат $n + k + 1$ уравнение для определения $n + k + 1$ неизвестного ($n - N_i$, $k + 1 - \lambda_0, \dots, \lambda_k$). «Как правило», такие системы имеют дискретное множество решений. Например, для линейных функций h система (5.18) и любая из систем (5.19) имеют не более двух решений каждая, если $h \neq \text{const}$ на D или s соответственно.

Пусть системы (5.18), (5.19) имеют конечное число решений. Обозначим эти решения $N^1, \dots, N^q$. В предыдущем разделе было показано, как для точки $N \in D(b)$ найти координаты ее класса термодинамической эквивалентности на термодинамическом дереве. Найдем эти координаты $(g(N), M(N))$ для всех точек $N^1, \dots, N^q$. Пусть $N^1, \dots, N^r$ — те из $N^1, \dots, N^q$, для которых $M(N) = M$, т. е. решения систем (5.18), (5.19), принадлежащие заданному вначале классу термодинамической эквивалентности. Тогда

$$\begin{aligned} \max \{h(N) | \bar{N} = (g, M)\} &= \max \{h(N_i) | i = 1, \dots, r\}, \\ \min \{h(N) | \bar{N} = (g, M)\} &= \min \{h(N_i) | i = 1, \dots, r\}. \end{aligned} \quad (5.20)$$

В описанной процедуре поиска максимума и минимума h на классе термодинамической эквивалентности есть одно удручающее обстоятельство: необходимо исследовать систему (5.19) для всех граней $s \in D(b)$. В некоторых случаях эту процедуру можно упростить, используя то, что $\partial G / \partial N_i \rightarrow -\infty$ при $N_i \rightarrow 0$, $G(N) \leq g < \infty$.

Пусть h — линейная функция: $h(N) = \sum_i h_i N_i$.

Лемма 5.11. Пусть s — грань многогранника $D(b)$, $\dim s > 1$, N^0 — точка локального минимума линейной функции h на S_g , $N^0 \in ri\ s$. Тогда $h(N) = \text{const}$ на s .

Доказательство. Если $N^0 = N_s^*$, то гиперплоскость, задаваемая уравнением $h(N) = h(N^0)$, должна содержать s . Действительно, пусть вектор $N^0 + x$ принадлежит s . Сопоставим ему элемент $y \in S_g$, спроектировав $N^0 + x$ на S_g из центра N^* . Если x достаточно близко к 0, то $h(y) \leq h(N^0)$, поскольку N^0 — точка локального максимума h на S_g , центральная проекция s на S_g — непрерывное отображение и $N^0 = N_s^*$ — его неподвижная точка. Обозначим $y(\epsilon)$ проекцию $N^0 + \epsilon x$ на S_g из центра N^* ($0 < \epsilon \leq 1$). Согласно предположению о свойствах $\partial G / \partial N_i$ на границе $D(b)$, при $\epsilon \rightarrow 0$ будет $(y(\epsilon) - N^0) / \epsilon \rightarrow x$. Поэтому $h(N^0 + x) \leq h(N^0)$. Точка N^0 — внутренняя точка s , следовательно, аналогичное неравенство справедливо и для вектора x : $h(N^0 - x) \leq h(N^0)$. Окончательно $h(N^0 + x) = h(N^0)$.

Пусть $N^0 \neq N_s^*$. Тогда гиперплоскость, задаваемая уравнением $h(N) = h(N^0)$, должна содержать линейное многообразие в $\text{Aff } s$, опорное к $U_g \cap s$ (напомним, что $\text{Aff } s$ — наименьшее по включению линейное многообразие, содержащее s). Для любой точки $N \in U_g \cap s$ выполнено неравенство $h(N) \leq h(N^0)$ (здесь существенно, что $\dim s > 1$ и G строго выпукла). Пусть $N \in U_g \cap ri\ s$. Рассмотрим век-

тор $N^0 + \varepsilon(N^0 - N)$. Существует такое $\delta > 0$, что при $0 < \varepsilon < \delta$ точка $N^0 + \varepsilon(N^0 - N) \in \text{ri } s$. В этом случае $G(N^0 + \varepsilon(N^0 - N)) < g$. Поэтому можно определить $y(\varepsilon)$ — центральную проекцию $N^0 + \varepsilon(N^0 - N)$ на S_g из центра N^* . Как и выше, $(y(\varepsilon) - N^0)/\varepsilon \rightarrow N^0 - N$ при $\varepsilon \rightarrow 0$. Значение $h(y(\varepsilon)) \leq h(N^0)$ при достаточно малых ε , так как N^0 — точка локального максимума h на S_g . Отсюда получаем $h(N) \geq h(N^0)$. Окончательно $h(N) = h(N^0)$. Аналогичное утверждение верно, очевидно, и для локальных минимумов h на S_g . Лемма доказана.

Воспользуемся леммой 5.11 для поиска экстремума линейной функции h на классе термодинамической эквивалентности с координатами (g, M) . Внутренняя точка $N \in \text{ri } D(b) \cap S_g$ может являться точкой экстремума h на S_g тогда и только тогда, когда

$$\begin{aligned} G(N) = g, \quad \sum_{j=1}^n a_j^i N_j = b_i \quad (i = 1, \dots, k), \\ h_i = \lambda_0 \partial G / N_i + \sum_{j=1}^k \lambda_j a_j^i \quad (i = 1, \dots, n). \end{aligned} \quad (5.21)$$

Таких точек может быть не более двух. Если s — грань $D(b)$, $\dim s > 1$, то точка $N \in \text{ri } s$ может быть точкой экстремума h на S_g тогда и только тогда, когда

$$G(N) = g, \quad h_i = 0 \quad (i \notin I_s). \quad (5.22)$$

Последнее условие в (5.22) означает, что $h \equiv \text{const}$ на s . Наконец, если s — ребро D , то $N \in s$ может быть точкой экстремума h на S_g тогда и только тогда, когда $G(N) = g$. Таких точек на ребре может быть не более двух.

Итак, чтобы найти максимум и минимум линейной функции h на классе термодинамической эквивалентности с координатами (g, M) , надо:

1. Исследовать систему (5.21) в $\text{ri } D(b)$ и найти ее решения.
2. Найти точки $S_g \cap D_1(b)$.
3. Найти все грани $s \subset D(b)$, на которых $h_i = 0$ ($i \notin I_s$) и существуют точки $N \in \text{ri } s$, где $G(N) = g$.
4. Для конечного множества точек, найденных на первом и втором шаге, определить координаты их классов термодинамической эквивалентности и выделить из этого множества те точки $N^1, \dots, N^r$, которые принадлежат классу термодинамической эквивалентности с координатами (g, M) .
5. Из конечного множества граней, найденных на третьем шаге, выделить те $s_1, \dots, s_q$, которые пересекаются с классом термодинамической эквивалентности (g, M) . Проверить, пересекается ли грань s с классом (g, M) , можно так: для вершин $v \in s$ определим координаты $(G(v), M(v))$ их образов на термодинамическом дереве, если хотя бы для одной вершины $G(v) \geq g$, $v \in M$ и, кроме того, $G(N_s^*) \leq g$, то грань s пересекается с исследуемым классом термодинамической эквивалентности.

6. Из чисел $h(N^1), \dots, h(N^r), h(s_1), \dots, h(s_q)$ выбрать наибольшее и наименьшее, они совпадают соответственно с максимумом и минимумом h на классе термодинамической эквивалентности (g, M) .

Можно, конечно, построить более эффективные численные методы поиска максимума и минимума h на классе термодинамической эквивалентности, не обращая к исследованию системы (5.21). Описанный способ имеет преимущества в тех случаях, когда можно получить явные аналитические выражения, т. е. для функций G достаточно простого вида.

5.5. ПРИМЕР ПОСТРОЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ДЕРЕВА

Рассмотрим реакцию горения водорода, ограничиваясь сокращенным списком веществ H_2, O_2, H_2O, H, O, OH . В разд. 4.3 описаны балансные многогранники для этого списка веществ. Пусть смесь стехиометрическая: $b_H = 2b_O$. Это означает, что все вещество может быть сосредоточено в H_2O . Соответствующий граф балансного многогранника изображен на рис. 4.4, б. Перенумеруем ребра этого графа так, как указано на рис. 5.1. Будем рассматривать изотермический изохорический процесс, для которого $G_{TV} = \sum_i N_i (\ln(N_i/N_i^*) - 1)$. Для построения термодинамического дерева надо знать ϵ_d — минимальные значения G на ребрах D . Особенно важен порядок следования чисел ϵ_d на прямой. Пусть ϵ_i — минимум на i -м ребре. Выберем для примера такой порядок следования чисел ϵ_i :

$$\begin{aligned} \epsilon_{15} > \epsilon_{11} > \epsilon_{12} > \epsilon_{10} > \epsilon_9 > \epsilon_{13} > \epsilon_{14} > \epsilon_7 > \epsilon_8 > \epsilon_5 > \epsilon_4 > \epsilon_2 > \epsilon_6 > \\ > \epsilon_1 > \epsilon_3. \end{aligned} \quad (5.23)$$

Рассмотрим превращения графа $\bar{D}$ при последовательном удалении ребер в порядке возрастания ϵ_d , начиная с ребра, имеющего номер 3. Сначала (рис. 5.2, а—5.2, е) последовательно удаляются ребра, соединяющие особую вершину H_2O с остальными. После удаления ребра под номером 5 граф $\bar{D}$ распадается на две связные компоненты — вершину H_2O и «все остальное». Следующее изменение числа связных компонент происходит после отбрасывания ребер с номерами 8, 7, 14. Эти ребра соединяют вершину (H_2, O_2) с другими. После их удаления граф распадается на три связные компоненты — вершину H_2O , вершину (H_2, O_2) и «все остальное». После удаления

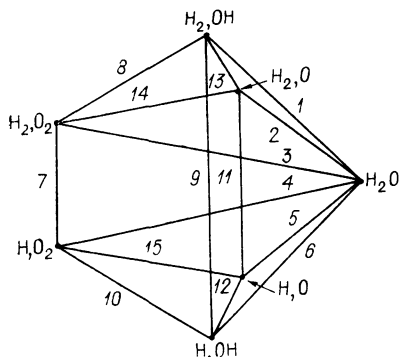


Рис. 5.1. Нумерация ребер графа балансного многогранника.

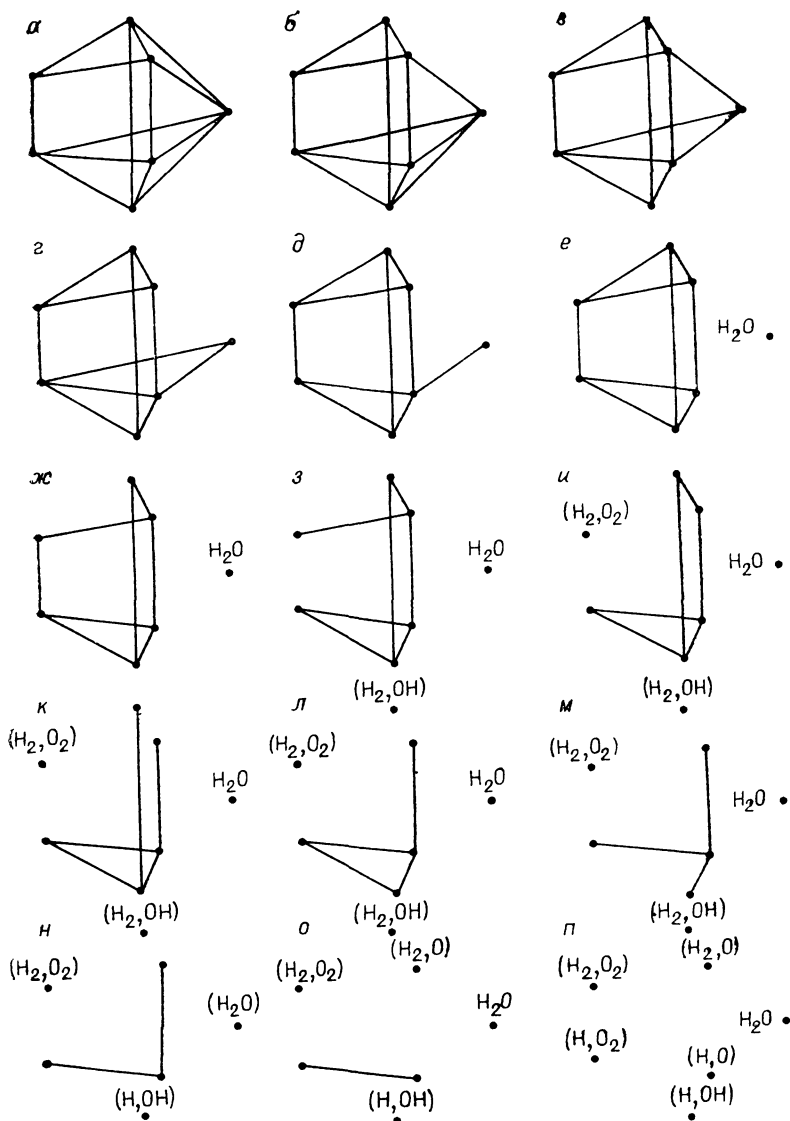


Рис. 5.2. Изменение графа балансного многогранника при отбрасывании ребер в порядке возрастания G .

еще двух ребер под номерами 13, 9 связанных компонент становится уже 4 — отделяется вершина (H_2, OH) . Далее, при удалении ребер 10, 12 отделяется вершина (H, OH) . При удалении ребра 11 отделяется вершина (H_2, O) , и, наконец, после удаления ребра 15 граф превращается в совокупность вершин, не соединенных между собой. В рассматриваемом примере граф $\bar{D}$ по мере удаления ребер

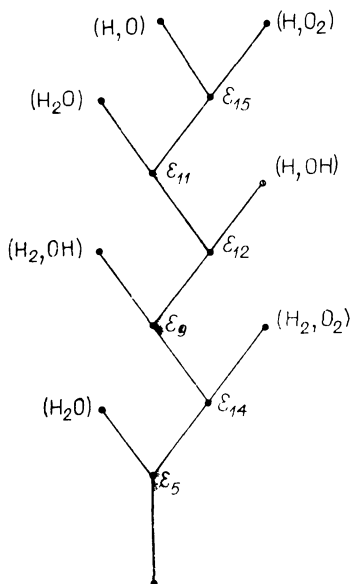


Рис. 5.3. Термодинамическое дерево.

распадается на связанные компоненты однообразным способом — последовательно выделяются в отдельные связанные компоненты вершины D . Соответствующее термодинамическое дерево имеет вид, изображенный схематично на рис. 5.3. Изображение имеет своей целью продемонстрировать топологию термодинамического дерева.

Г. Ш. Фридман обратил внимание автора на то, что в сложных случаях удобнее не выбрасывать ребра D в порядке возрастания ε_d , а наоборот, начинать с тривиального графа (без ребер) и вставлять в него ребра в порядке убывания ε_d . При этом на каждом шаге надо проверять, не соединились ли новым

ребром имеющиеся связанные компоненты — вычислительно более простая задача, чем проверка того, не распался ли граф при удалении ребра на связанные компоненты.

5.6. РЕШЕТКА ПОЛОЖИТЕЛЬНО ИНВАРИАНТНЫХ МНОЖЕСТВ

Подмножество фазового пространства динамической системы называется *положительно инвариантным*, если вместе с каждой своей точкой оно содержит и соответствующую положительную полутраекторию. Это означает, что, начавшись в положительно инвариантном множестве при $t=0$, движение не выйдет из него при $t>0$.

В термодинамическом подходе нас интересует не одна динамическая система, а целый класс систем, согласованных с термодинамикой. В соответствии с этим представляют интерес множества, положительно инвариантные относительно всех таких систем. Продолжим изучение гомогенной химической системы с балансным многогранником D и термодинамической функцией Ляпунова G .

Будем говорить, что множество $V \subset D$ *положительно инвариантно*, если для любых $N^1 \in V$, $N^2 \in D$ из того, что $N^1 \geq N^2$, следует $N^2 \in V$. Таким образом, V содержит вместе с каждой своей точкой N любой выходящий из нее термодинамически допустимый путь.

Чтобы подчеркнуть независимость этого свойства от конкретной кинетики, можно назвать такие V *универсальными положительно инвариантными множествами*.

Аналогично можно определить положительно инвариантные подмножества термодинамического дерева Y . Именно, будем гово-

рять, что $V \subset Y$ положительно инвариантно, если для любых $y_1 \in V$, $y_2 \in Y$ из того, что $y_1 \geq y_2$, следует, что $y_2 \in V$.

Следующая лемма вытекает непосредственно из определений.

Лемма 5.12. *Множество $V \subset D$ положительно инвариантно тогда и только тогда, когда оно есть полный прообраз положительно инвариантного подмножества Y при канонической проекции $D \rightarrow D/\sim = Y$.*

Объединение и пересечение положительно инвариантных множеств положительно инвариантно.

Ограничимся далее рассмотрением замкнутых положительно инвариантных множеств. Обозначим $T(D)$ и $T(Y)$ семейства замкнутых положительно инвариантных подмножеств D и Y соответственно. Пересечение любого семейства элементов $T(D)$ ($T(Y)$) и объединение конечного количества элементов $T(D)$ ($T(Y)$) принадлежит $T(D)$ ($T(Y)$). Поэтому можно было бы рассматривать $T(D)$ и $T(Y)$ как семейства замкнутых подмножеств D и Y в специальной топологии. Это, однако, далее не понадобится. Часто мы будем использовать то, что $T(D)$ и $T(Y)$ — решетки множеств, содержащие вместе с любыми двумя элементами их объединение и пересечение. В силу леммы 5.12 проекция $D \rightarrow D/\sim = Y$ индуцирует изоморфизм решеток $T(D)$ и $T(Y)$, так как эта проекция — непрерывное отображение и образ замкнутого насыщенного по отношению $\sim$ множества замкнут.

Пусть C — произвольное подмножество D . Обозначим $V(C)$ минимальное по включению множество среди элементов $T(D)$, содержащих C :

$$V(C) = \bigcap_{V \in T(D), C \subset V} V. \quad (5.24)$$

Основной задачей главы является описание $V(C)$ для множеств C , состоящих из одной точки. В этом случае $V(C)$ — совокупность всех составов, достижимых из данного при движении по термодинамически допустимым путям.

Пусть T — решетка множеств. Назовем семейство $B \subset T$ базой T , если любой элемент T может быть получен из элементов B с помощью конечного числа операций объединения и пересечения. Если B — база $T(D)$, то, как легко видеть, для одноточечного множества $C = \{N\}$ вместо (5.24) можно записать.

$$V(N) = \bigcap_{V \in B, N \in V} V. \quad (5.25)$$

Для решения указанной основной задачи полезно иметь описание какой-либо базы $T(D)$, достаточно удобной для построения $V(N)$ — задания этого множества с помощью уравнений и неравенств.

Ниже будет построена база $T(D)$, состоящая из однопараметрического семейства множеств $U_g^c = \{N \in D \mid G(N) \leq g\}$ и еще конечного семейства множеств. При этом построении используется изоморфизм $T(D)$ и $T(Y)$. Первый пример такой базы можно получить сразу из описания Y с помощью координат (g, M) — см.

разд. 5.2, 5.3. Для этого каждой вершине $v \in D_0$ сопоставим множество $V(v) = \{N \in D \mid v \geq N\}$. Семейство, состоящее из множеств U_g^c и $V(v)$ ($v \in D_0$), образует базу $T(D)$. Это, однако, не решает поставленной задачи, пока в нашем распоряжении нет описания множеств $V(v)$ с помощью уравнений и неравенств. Для получения такого описания удобно использовать другую базу, построению которой посвящен следующий раздел.

5.7. БАЗА РЕШЕТКИ ПОЛОЖИТЕЛЬНО ИНВАРИАНТНЫХ ПОДМНОЖЕСТВ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ДЕРЕВА

Термодинамическое дерево — множество пар вида (g, M) , где g — число или символ ∞ , $M \subset D_0$ — некоторое множество вершин D_0 . Не всякая пара такого вида соответствует точке дерева. Число g должно удовлетворять ограничению $g^* \leq g \leq \sup \{G(N) \mid N \in D\}$. При данном g множество M должно быть классом эквивалентности в $D_{0g} = \{v \in D_0 \mid G(v) \geq g\}$ по отношению: $v^1 \approx_g v^2$, если $\varepsilon(v^1, v^2) \geq g$ либо $v^1 = v^2$. Функция $\varepsilon(v^1, v^2)$ определена в разд. 5.2. Вычисляется она так: пусть ε_d — минимум G на ребре $d \subset D$, каждой цепи P из ребер D сопоставляется число ε_P — минимум ε_d по всем встречающимся в P ребрам d ; $\varepsilon(v^1, v^2)$ — максимум ε_P по всем соединяющим v^1, v^2 цепям. В силу очевидных свойств функции $\varepsilon(v^1, v^2)$ (5.12) $\approx_g$ — отношение эквивалентности. Перечисленные условия необходимы и достаточны для того, чтобы пара (g, M) соответствовала точке термодинамического дерева.

Обозначим u_g подмножество Y , состоящее из тех пар (g', M) , для которых $g' \leq g$. Множество u_g — образ U_g^c при проекции $D \rightarrow D/\sim = Y$ ($U_g^c = \{N \in D \mid G(N) \leq g\}$).

Мы построим базу $T(Y)$, состоящую из однопараметрического семейства множеств u_g и конечного семейства P . Элементы P строятся так. Удалим из Y точку ветвления y . Множество $Y \setminus \{y\}$ состоит из нескольких связных компонент. Обозначим $b(y)$ связную компоненту $Y \setminus \{y\}$, содержащую корень (g^*, D_0) . Остальные связные компоненты обозначим $a_1(y), \dots, a_l(y)$. Множества $Y \setminus a_i(y)$ ($i = 1, \dots, l$) принадлежат $T(Y)$. Именно они и составляют семейство P . Эту конструкцию удобно представить геометрически. Пусть Y изображено как дерево на плоскости так, что при движении «снизу вверх» g растет. После удаления из дерева точки ветвления оно распадается на несколько связных компонент, одна из которых содержит корень, а другие суть верхние «ветви», соответствующие данной точке ветвления. Множество $Y \setminus a_i$ получается при удалении из Y одной такой верхней ветви. В интересующих нас случаях корень не является точкой ветвления, так как предполагается, что $\dim D > 1$.

Итак, пусть для каждой точки ветвления $y \in Y$ множества $a_i(y)$ ($i = 1, \dots, l(y)$) — связные компоненты $Y \setminus \{y\}$, не содержащие кор-

ня, $P(y)$ — семейство множеств $Y \setminus a_i(y)$ ($i = 1, \dots, l(y)$). Положим $P = \bigcup P(y)$ — объединение берется по всем точкам ветвления.

Предложение 5.5. Семейство множеств $P \cup \{u_g\}$ образует базу решетки $T(Y)$.

Доказательство этого геометрически очевидного утверждения строится так. Сначала докажем существование для любого $V \in T(Y)$ такого конечного множества $\{y_1, \dots, y_l\} \subset V$, что

$$V = \{y \in Y \mid y_1 \geq y \text{ или } y_2 \geq y \text{ или } \dots \text{ или } y_l \geq y\}. \quad (5.26)$$

Далее покажем, что для любого $y_0 = (g, M) \in Y$ множество $V(y_0) = \{y \in Y \mid y_0 \geq y\}$ есть пересечение u_g с $V(m)$, где $m = (G(v), M(v))$, v — любая вершина из M , $M(v) = \{v' \in D_0 \mid v' \sim v\}$, если $G(v) < \infty$, то $M(v) = \{v\}$.

Наконец, завершает доказательство следующее утверждение: для любой конечной вершины $m = (G(v), M(v))$ термодинамического дерева множество $V(m) = \{y \in Y \mid m \geq y\}$ есть пересечение всех содержащих его элементов P .

Итак, пусть $V \in T(Y)$. Заметим, что для любых двух $y_{1,2} \in Y$, $y_1 = (g_1, M_1)$, $y_2 = (g_2, M_2)$, возможны только такие соотношения между M_1, M_2 : $M_1 \subseteq M_2$, $M_2 \subseteq M_1$, $M_1 \cap M_2 = \emptyset$. По построению координат (g, M) невозможно, чтобы пересечение M_1 и M_2 было непусто, но ни одно из этих множеств не лежало бы в другом. Среди вторых координат M точек $(g, M) \in V$ выберем минимальные по включению множества. Их конечное число, так как D_0 конечно. Обозначим эти минимальные M через $M_1, M_2, \dots, M_l$. Ввиду их минимальности невозможно, чтобы имело место включение $M_i \subset M_j$ для различных $i, j = 1, \dots, l$. Для каждого M_i ($i = 1, \dots, l$) существует максимум таких g , что $(g, M_i) \in V$. Это следует из замкнутости V . Обозначим такое максимальное g через g_i , а точку (g_i, M_i) — y_i . По построению точек y_i и в силу положительной инвариантности множества V оно может быть задано соотношением (5.26).

Пусть $y_0 = (g, M) \in Y$, $v \in M$, $m = (G(v), M(v))$. Множество $V(m) = \{y \in Y \mid m \geq y\}$ включает множество $V(y_0) = \{y \in Y \mid y_0 \geq y\}$. Пусть $V_0 = u_g \cap V(m) = \{y \in Y \mid m \geq y, G(y) \leq g\}$. Множества $V(y_0)$, $V(m)$ и V_0 положительно инвариантны. Имеем $m \geq y_0$, поэтому $y_0 \in V_0$, следовательно, $V(y_0) \subset V_0$. Пусть $y_1 \in V_0$, $y_1 = (g_1, M_1)$. Это означает, что $g_1 \leq g$, $m \in M_1$. Как уже отмечалось, если $M_1 \cap M \neq \emptyset$, то либо $M \subseteq M_1$, либо $M_1 \subseteq M$. В первом случае ($M \subseteq M_1$) справедливо неравенство $y_0 \geq y_1$ и $y_1 \in V(y_0)$. Если $M_1 \not\subseteq M$, то включение $M_1 \subset M$ невозможно, так как M — класс эквивалентности по отношению $\approx_g$, M_1 — класс эквивалентности по отношению $\approx_{g_1}$ и $g_1 \leq g$. Поэтому $M \subseteq M_1$, $y_0 \geq y_1$, $V_0 = V(y_0)$.

Пусть v — вершина D , $m(G(v), M(v))$, $V(m) = \{y \in Y \mid m \geq y\}$, $y_0 = (g, M)$, $v \notin M$ и, что эквивалентно, $y_0 \notin V(m)$. Обозначим $V_P(m)$ пересечение всех элементов P , содержащих m . Множество $V_P(m)$ положительно инвариантно, поэтому $V(m) \subseteq V_P(m)$. Покажем, что $y_0 \notin V_P(m)$. Отсюда ввиду произвольности $y_0 \notin V_P(m)$ будет следовать равенство $V_P(m) = V(m)$. Обозначим ε минимальное из чисел

$\varepsilon(v, v')$, $v' \in M$. Пусть M_ε — содержащий v класс эквивалентности в $D_{0\varepsilon}$ по отношению $\approx_\varepsilon$. Точка $(\varepsilon, M_\varepsilon) \in Y$ есть точка ветвления, $m \geq (\varepsilon, M_\varepsilon)$ и $y_0 \geq (\varepsilon, M_\varepsilon)$. Точки m и y_0 принадлежат различным связным компонентам $Y \setminus \{(\varepsilon, M_\varepsilon)\}$. Это вытекает из следующего описания связных компонент $Y \setminus \{y\}$ для произвольной точки ветвления $y \in Y$.

Лемма 5.13. Пусть $y = (g, m) \in Y$, y — точка ветвления. Существует такое $\gamma > 0$, что при $\delta < \gamma$, $\delta > 0$ классы эквивалентности в M по отношению $\approx_{g+\delta}$ не зависят от δ . Пусть эти классы эквивалентности суть $M_1, \dots, M_l$. Тогда $Y \setminus \{y\}$ состоит из $l+1$ связной компоненты. Одна из них содержит корень дерева Y , остальные $a_1, \dots, a_l$ суть множества вида

$$a_i = \{(g', M') \in Y \mid g' > g, M' \in M_i\} \quad (i = 1, \dots, l). \quad (5.27)$$

Доказательство может быть получено из рассмотрения непрерывных путей в D и их образов в Y с помощью леммы 5.7. Обращение к D здесь необходимо, так как в Y определена топология фактор-пространства.

Итак, $V(m) = V_p(m)$ и семейство $\{u_g\} \cup P$ образует базу решетки $T(Y)$. Описание прообразов u_g в D тривиально — они задаются неравенствами $G(N) \leq g$. Описание неравенствами элементов P несколько сложнее.

5.8. ОПИСАНИЕ НЕРАВЕНСТВАМИ ПОЛОЖИТЕЛЬНО ИНВАРИАНТНЫХ ПОДМНОЖЕСТВ БАЛАНСНОГО МНОГОГРАННИКА

В предыдущем разделе описана база решетки положительно инвариантных подмножеств термодинамического дерева. Она состоит из однопараметрического семейства множеств u_g и еще конечного семейства P . Прообразы u_g в D суть множества $U_g^c = \{N \in D \mid G(N) \leq g\}$. Прообразы элементов P — дополнения в D прообразов a_i (5.27). Множество a_i есть связная компонента $Y \setminus \{y\}$, не содержащая корня дерева, для некоторой точки ветвления $y = (g, M) \in Y$. Прообраз y — связная компонента поверхности уровня S_g . Прообраз корня дерева — точка равновесия N^* . Следовательно, прообраз a_i — одна из связных компонент $D \setminus U_g^c$, так как образ U_g в Y лежит в той связной компоненте $Y \setminus \{y\}$, которая содержит корень дерева. Подчеркнем, что для точки ветвления $y = (g, M) \in Y$ выполнено неравенство $g < \infty$, а $g = \infty$ возможно только для концевых вершин дерева. Все связные компоненты можно описать, следуя результатам разд. 5.1. Для этого надо построить граф $\tilde{D} \setminus U_g^c$, удалив из $\tilde{D}$ все вершины v , в которых $G(v) \leq g$ и все ребра $\tilde{d}$, на которых минимум G , $\varepsilon_d \leq g$. Допуская вольность, одинаково обозначаем вершины и ребра $\tilde{D}$ и вершины и ребра D . Обозначим $\tilde{D}_g$ граф $\tilde{D} \setminus U_g^c$. Связные компоненты V_i графа $\tilde{D}_g$ взаимно однозначно соответствуют связным компонентам W_i множеств

ва $D \setminus U_g^c$. Пусть V_i — связная компонента D_g , V_{oi} — множество ее вершин. Среди ребер D , включающих вершины из V_{oi} , есть и такие, которые не принадлежат V_i . На этих ребрах d будет $\varepsilon_d \leq g$. Пусть d — ребро D , содержащее какую-либо одну вершину из V_{oi} , $\varepsilon_d \leq g$. Выберем на ребре d одну точку e_d , в которой $G(e_d) \leq g$. Множество точек e_d для всех таких ребер d обозначим Q_{di} . Соответствующая V_i связная компонента W_i множества $D \setminus U_g^c$ есть

$$W_i = (\text{co}(Q_{di} \cup V_{oi})) \setminus U_g^c. \quad (5.28)$$

Это описание отличается от данного в (5.10), (5.11) тем, что вместо объединения $U \cup Q_d$ в (5.28) входит множество Q_{di} . Доказательство совпадает с приведенным в разд. 5.1. Отличие состоит в разной сложности вычислений. Если нужно описать неравенствами одно W_i , то использование множества Q_{di} часто удобнее. В том случае, когда нужны все W_i , может оказаться удобнее использовать множество $U_0 \cup Q_d$ — одно для всех.

Дополнение W в D может быть описано исходя из (5.28), а также непосредственно аналогичным образом:

$$D \setminus W_i = U_g^c \cup \text{co}(Q_{di} \cup (D_0 \setminus V_{oi})). \quad (5.29)$$

Некоторые из множеств $D \setminus W_i$, найденные для конечного набора значений g , соответствующих точкам ветвления, и есть искомые прообразы элементов P . Выясним, какие именно. Для данного g точка ветвления $(g, M) \in Y$ существует тогда и только тогда, когда $g = \varepsilon(v^1, v^2)$ для некоторых вершин $v^1, v^2 \in D_0$ и $g < \infty$. Пусть $g = \varepsilon(v^1, v^2)$, $g < \infty$. Обозначим D_{og} множество тех $v \in D^0$, для которых $G(v) \geq g$. Разобьем D_{og} на классы эквивалентности по отношению $\approx_g: v^1 \approx_g v^2$, если $\varepsilon(v^1, v^2) \geq g$ или $v^1 = v^2$. Обозначим эти классы эквивалентности $M_1, \dots, M_r$. Как было показано в разд. 5.2, $M_1, \dots, M_r$ есть совокупность вторых координат всех точек $(g, M) \in Y$. Точка (g, M_i) является точкой ветвления тогда и только тогда, когда $\varepsilon(v, v') = g$ для некоторых $v, v' \in M_i$. По условию (g, M_i) есть точка ветвления хотя бы для одного i . Такое i не обязательно единственно. Изменяя, если потребуется, нумерацию, положим: (g, M_i) — точка ветвления для $i = 1, \dots, r$.

Рассмотрим отношение эквивалентности $\approx_{g+}: v^1 \sim_{g+} v^2$, если $\varepsilon(v^1, v^2) > g$ или $v^1 = v^2$. Каждое M_i ($i = 1, \dots, r$) разбивается на несколько классов эквивалентности по отношению $\approx_{g+}$. Обозначим совокупность всех этих классов эквивалентности через $V_{oi}, \dots, V_{oq}$. Каждому V_{oi} ($i = 1, \dots, q$) сопоставим совокупность тех ребер $d \subset D$, которые содержат одну и только одну вершину из V_{oi} . Обозначим эту совокупность ребер D_{ii} . На любом ребре $d \in D_{ii}$ существуют точки e , в которых $G(e) \leq g$. Выберем по одной такой точке e_d на каждом $d \in D_{ii}$. Множество точек e_d для данного i обозначим Q_{di} . Построим множества $D \setminus W_i$ (5.29). Обозначим P_g совокупность всех множеств $D \setminus W_i$ для данного $g = \varepsilon(v^1, v^2)$. Пусть P' — объединение P_g при $g < \infty$, $g = \varepsilon(v^1, v^2)$, $v^1, v^2 \in D_0$.

Теорема 5.1. Семейство множеств

$$P'U\{N \in D | G(N) \leq g\} | g^* \leq g \leq \infty\}$$

образует базу решетки $T(D)$ положительно инвариантных подмножеств D .

Как построить $V(N)$ — множество таких $N' \in D$, что $N \geq N'$? Если построены все элементы P' , то это сделать нетрудно:

$$V(N) = \{N' \in D | G(N) \geq G(N')\} \cap \left(\bigcap_{W \in P', N \in W} W \right). \quad (5.30)$$

Таким образом, $V(N)$ есть пересечение множества $U_{G(N)}^c = \{N' \in D | G(N') \leq G(N)\}$ со всеми элементами P' , содержащими N .

Насколько сильно отличается $V(N)$ от множества $\{N' \in D | G(N') \leq G(N)\}$? Для небольших размерностей D отличия могут быть весьма сильны. Так, в одномерном случае P' состоит из двух множеств, каждое из которых содержит точки, лежащие «по одну сторону» от равновесия. Примеры для двумерного случая приведены в гл. 1. Опыт расчетов, однако, показывает, что для больших размерностей, если все балансы одного порядка, то $V(N)$ мало отличается от $U_{G(N)}^c = \{N' \in D | G(N') \leq G(N)\}$. Если же значения одних балансов много меньше, чем других, то это приводит к эффективному уменьшению размерности. Важной задачей представляется поиск аналитических оценок, которые с хорошей точностью заменяли бы громоздкую процедуру вычисления (5.29) для больших размерностей. Эта задача пока еще не решена.

Вычислительно наиболее громоздко построение выпуклой оболочки в (5.29). Кроме этого, требуется вычислять минимумы G на ребрах D , функцию $\varepsilon(v^1, v^2)$ для вершин v^1, v^2 и искать классы эквивалентности в D_0 по отношению $\approx_g$. Логически самая простая последовательность действия для вычисления $V(N)$ такова.

1. Строится граф $\tilde{D}$ балансного многогранника.

2. Для каждого ребра $d \subset D$ вычисляется ε_d — минимум G на d и точка этого минимума e_d .

3. Для всех пар $v^1, v^2 \in D_0$ вычисляется $\varepsilon(v^1, v^2)$ — максимум ε_P по всем цепям P , соединяющим v^1, v^2 в $\tilde{D}$. Число ε_P — минимум ε_d по ребрам, входящим в P .

4. Для каждого $g < \infty$, принадлежащего области значений функции $\varepsilon(v^1, v^2)$, строятся базисные положительно инвариантные множества $D \setminus W_i$ (см. выше в этом разделе). Строятся — значит, описываются неравенствами. Совокупность этих множеств P' .

5. Для данного N проверяется, каким из элементов P' принадлежит N , и строится $V(N)$ (5.30).



ЛОКАЛИЗАЦИЯ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ

6.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ

В предыдущих главах изучались закрытые системы с равновесным окружением. Для них удается построить термодинамические функции Ляпунова — см. гл. 2. Вдали от фазовых переходов метастабильных состояний нет, термодинамические функции Ляпунова выпуклы, и при данных значениях балансов существует единственная положительная точка равновесия. Не будем касаться здесь интересного вопроса о системах с метастабильными состояниями и невыпуклыми термодинамическими функциями, заметим только, что эти свойства могут рассматриваться как указание на наличие фазового перехода.

Если система обменивается веществом с равновесным окружением, то ситуация принципиально не меняется — снова можно построить термодинамические функции Ляпунова и т. п. Не будем останавливаться на этом малоинтересном случае. Динамика может качественно измениться, если изучаемая система обменивается веществом или энергией с неравновесным окружением. При этом, естественно, предполагается, что окружение — достаточно большая система, состояние которой на интересующих нас временах практически не изменяется. В противном случае, объединяя изучаемую систему с ее окружением, мы бы получили изолированную систему, стремящуюся к своему равновесию.

Объект нашего внимания в этой главе — открытые системы, обменивающиеся веществом и энергией с неравновесным окружением, состояние которого предполагается постоянным. Предполагается поэтапное согласование кинетики с термодинамикой. Будут рассмотрены как гомогенные, так и гетерогенные реакции при постоянном объеме.

Запишем основные уравнения. Пусть система гомогенна. Используем обозначения гл. 2. Предположим, что задана функция $u(c, T)$ — зависимость плотности внутренней энергии от концентраций и температуры. Изменения состава и энергии со временем подчиняются уравнениям

$$\begin{aligned}\dot{N} &= V \sum_s \gamma_s w_s(c, T) + v_{вх} c_{вх} - v_{вых} c, \\ \dot{U} &= \varphi \cdot (T_{вх} - T) + v_{вх} u(c_{вх}, T_{вх}) - v_{вых} u(c, T),\end{aligned}\tag{6.1}$$

где $v_{вх}$ — объемная скорость входящего потока, $c_{вх}$ — концентрации на входе, $v_{вых}$ — объемная скорость выходящего потока, $T_{вх}$ — температура окружения, φ — коэффициент теплопередачи, $T = T(N, U, V)$ — известная функция.

Уравнения (6.1) записаны в предположении идеального перемешивания, которого будем придерживаться и в дальнейшем. В изотермических условиях можно положить $T = T_{\text{вх}}$ и отбросить последнее уравнение в (6.1).

Согласно записанным уравнениям все вещества с одинаковой скоростью выводятся из системы. Для приложений, однако, важен и тот случай, когда часть веществ не вводится в систему и не выводится из нее. Таковы, в частности, и гетерогенно-каталитические системы. В этом случае существует как минимум две группы веществ с разными свойствами и три группы реакций: реакции внутри первой группы веществ, реакции с участием веществ обеих групп и реакции внутри второй группы. Обозначим вещества первой группы $A_1^1, \dots, A_n^1$, второй — $A_1^2, \dots, A_r^2$. Естественно полагать, что они образуют разные фазы. Пример тому дают гетерогенно-каталитические реакции на поверхности твердого тела, для них A_i^1 — вещества газовой или жидкой фазы, A_i^2 — поверхностные соединения. Иногда имеет смысл выделение третьей фазы — границы раздела между первыми двумя.

Сохраним все принятые обозначения, пометая величины, относящиеся к первой группе веществ, верхним индексом 1, а ко второй — 2. Запишем

$$\begin{aligned}\dot{N}^1 &= V^1 \sum_s \gamma_s^1 w^1(c^1, T) + V^{12} \sum_{\sigma} \gamma_{\sigma 1}^{12} w_{\sigma}^{12}(c^1, c^2, T) + v_{\text{вх}} c_{\text{вх}}^1 - v_{\text{вых}} c, \\ \dot{N}^2 &= V^{12} \sum_{\sigma} \gamma_{\sigma 2}^{12} w_{\sigma}^{12}(c^1, c^2, T) + V^2 \sum_z \gamma_z^2 w_z^2(c^2, T), \\ \dot{U} &= \varphi \cdot (T_{\text{вх}} - T) + v_{\text{вх}} u^1(c_{\text{вх}}^1, T_{\text{вх}}) - v_{\text{вых}} u^1(c, T),\end{aligned}\tag{6.2}$$

где $\begin{pmatrix} \gamma_{\sigma 1}^{12} \\ \gamma_{\sigma 2}^{12} \end{pmatrix}$ — стехиометрический вектор стадии, проходящей с участием веществ обеих групп, $\gamma_{\sigma 1}^{12}$ составлен из стехиометрических коэффициентов веществ первой группы, $\gamma_{\sigma 2}^{12}$ — из стехиометрических коэффициентов второй группы, V^1, V^2, V^{12} — экстенсивные величины, характеризующие «объемы» (возможно, поверхности) первой фазы, второй и области их контакта соответственно, индексы s, σ, z относятся к реакциям в первой фазе, во второй и реакциям с участием веществ обеих фаз соответственно.

Уравнения (6.2) не описывают всех возможных гетерогенных реакций и могут обобщаться различными способами. Они, однако, часто используются в моделировании и мало отличаются от (6.1), что позволяет использовать для их изучения развитую технику.

Частный случай (6.2), соответствующий большим скоростям потока, рассматривается наиболее часто. При этом обычно полагают $c^1 = c_{\text{вх}} = \text{const}$, $T = T_{\text{вх}} = \text{const}$ и записывают отдельно подсистему (6.2) для c^2 :

$$\dot{N}^2 = V^{12} \sum_{\sigma} \gamma_{\sigma 2}^{12} w_{\sigma}^{12}(c^1, c^2, T) + V^2 \sum_z \gamma_z^2 w_z^2(c^2, T).\tag{6.3}$$

Системы уравнений (6.1)–(6.3) являются основным объектом нашего исследования. В этом разделе решим вопрос: что можно сказать о стационарных состояниях таких систем, используя термодинамические функции Ляпунова? Сейчас уже хорошо известно, что стационарных состояний может быть несколько. С помощью термодинамических оценок не удастся найти, сколько именно, или хотя бы оценить их число. Возможно только указать область, в которой заведомо лежат все стационарные состояния. Эта область ищется из следующих простых соображений. Разобьем слагаемые в правых частях уравнений (6.1), (6.2) на две группы: «термодинамические» — не содержащие скоростей обмена, и «обменные» — включающие их. Термодинамические слагаемые дают отрицательный вклад в производную термодинамической функции Ляпунова, поэтому в стационарной точке вклад обменных слагаемых в производную должен быть положительным. Эти соображения должны быть дополнены анализом балансных соотношений. Для изучения системы (6.1) воспользуемся функцией (2.71): $G = [U - T_{вх}S(N, U, V)]/RT_{вх}$. Производная $\dot{G}$ в силу (6.1) есть

$$\begin{aligned} \dot{G} = & -V \sum_i w_s \ln(w_s^+/w_s^-) - \varphi \cdot (T - T_{вх})^2/(RTT_{вх}) + \\ & + \sum_i m^i(c, T) (v_{вх}c_{iвх} - v_{вых}c_i) + (T - T_{вх}) (v_{вх}u(c_{вх}, T_{вх}) - \\ & - v_{вых}u(c, T))/(RTT_{вх}). \end{aligned} \quad (6.4)$$

В стационарном состоянии $\dot{G} = 0$, поэтому для любой стационарной точки (c^0, T^0)

$$\begin{aligned} \sum_i m^i(c^0, T^0) (v_{вх}c_{iвх} - v_{вых}c_i^0) + (T^0 - T_{вх}) (v_{вх}u(c_{вх}, T_{вх}) - \\ - v_{вых}u(c, T)) \geq 0. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Неравенство (6.5) дает оценку области стационарных состояний системы. В стационарной точке как $\dot{N} = 0$, так и $\dot{U} = 0$, а вклады термодинамических слагаемых и из $\dot{N}$, и из $\dot{U}$ в $\dot{G}$ отрицательны, поэтому вместо (6.5) можно записать два неравенства:

$$\begin{aligned} \sum_i m^i(c^0, T^0) (v_{вх}c_{iвх} - v_{вых}c_i^0) \geq 0, \\ (T^0 - T_{вх}) (v_{вх}u(c_{вх}, T_{вх}) - v_{вых}u(c^0, T^0)) \geq 0. \end{aligned} \quad (6.6.)$$

Второе из этих неравенств означает, что поток энергии, переносимый потоком вещества, и поток, связанный с теплопроводностью, имеют разные знаки. Это очевидно и непосредственно из закона сохранения энергии. Первое неравенство более интересно. Его физический смысл состоит в том, что поток энтропии из окружения в изучаемую систему отрицателен. В стационарном состоянии поток отрицательной энтропии извне должен компенсировать производство энтропии в системе. Если «выключить» реакции — оставить в исходных уравнениях для N только обменные слагаемые, — то правая часть первого неравенства (6.6) будет равна $-(dS/dt)/R$. Действи-

тельно, запишем систему уравнений $\dot{N} = v_{\text{вх}} c_{\text{вх}} - v_{\text{вых}} c$. Вычислим производную $S(N, U, V)$ в силу этой системы:

$$\partial S / \partial N_i = - R m^i, \quad dS/dt = - R \sum_i m^i(c, T) (v_{\text{вх}} c_{i\text{вх}} - v_{\text{вых}} c_i).$$

Здесь мы воспользовались тем, что в стационарном состоянии $\dot{U} = 0$. Интересно отметить, что полученное выражение для $\dot{S}$ не совпадает с разностью энтропий входящего и выходящего потоков. Это связано с возрастанием энтропии при смешении.

В общем случае как $v_{\text{вх}}$, так и $v_{\text{вых}}$ зависят от c, T . Какой бы эта зависимость ни была, если всюду $v_{\text{вх}} > 0$, то между $c_{\text{вх}}$ и c^0 для любого стационарного состояния c^0 существует связь. Найдем ее, используя балансные соотношения. Для всех балансных соотношений в стационарном состоянии c^0

$$d \left(\sum_j a_j^i c_j^0 \right) / dt = 0, \quad \sum_j a_j^i (v_{\text{вх}} c_{j\text{вх}} - v_{\text{вых}} c_j^0) = 0. \quad (6.7)$$

Если $v_{\text{вх}}, v_{\text{вых}}$ предполагать произвольными, то условие (6.7) выделяет конус, в котором может лежать вектор c^0 . Для каждой точки этого конуса отношение значений любых двух балансов такое же, как и для $c_{\text{вх}}$. По поводу конуса концентраций см. разд. 4.6.

Для каждого $v_{\text{вх}}, c_{\text{вх}}$ и c^0 из соответствующего конуса с помощью (6.7) можно определить $v_{\text{вых}}$. Удобно воспользоваться балансным соотношением со строго положительными коэффициентами $a^j > 0$, например балансом массы:

$$v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} \sum_j a^j c_{j\text{вх}} / \sum_j a^j c_j^0. \quad (6.8)$$

Пусть задано $c_{\text{вх}}$ и тем самым выделен конус концентраций c^0 , удовлетворяющих (6.7). При каждом значении T^0 первое неравенство из (6.6) определяет некоторую область в этом конусе.

Для вычислений удобно ввести функцию $f(c, T)$, производные которой суть $m^i: m^i = \partial f(c, T) / \partial c_i$. Такая функция существует: $f(c, T) = F(N, T, V) / (RTV) = (U - TS) / (RTV)$. Функция f — плотность свободной энергии, деленная на RT . С использованием f первое неравенство (6.6) приобретает вид

$$\sum_i ((v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}}) c_{i\text{вх}} - c_i^0) \partial f(c^0, T^0) / \partial c_i^0 \geq 0. \quad (6.9)$$

Оно имеет простой геометрический смысл. Рассмотрим область концентраций c , в которой $f(c, T^0) \leq f(c^0, T^0)$. Проведем опорную к ней гиперплоскость через точку c^0 . Эта гиперплоскость разбивает множество всех c на два полупространства, в одном из которых

$$\sum_i (c_i - c_i^0) m^i(c^0, T^0) \geq 0, \quad (6.10)$$

а в другом — нет. Неравенство (6.9) означает, что вектор $(v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}}) c_{\text{вх}}$ лежит в том полупространстве, где выполнено (6.10).

Заметим, что выпуклость функции $f(c, T)$ не гарантирует, вообще говоря, выпуклость области тех c^0 , для которых справедливо

(6.9). Можно перейти от (6.9) к неравенствам с выпуклыми функциями, если дополнительно положить давление постоянным и использовать не свободную энергию Гельмгольца, а свободную энтальпию — свободную энергию Гиббса. Напомним, что свободная энтальпия $G(N, T, P) = H - TS$. Преимущества при ее использовании возникают в силу следующего обстоятельства: если фиксированы T и P , то изменение всех N_i в одинаковое число раз сводится только к пропорциональному изменению объема, все интенсивные величины сохраняют свои значения, а экстенсивные изменяются пропорционально объему. Отсюда следует, что $G(N, T, P)$ при данных T, P — однородная функция N первой степени: $G(\delta N, T, P) = \delta G(N, T, P)$. Используя равенство $\mu_x^i = \partial G(N, T, P) / \partial N_i$, получаем

$$G = \sum_i N_i \partial G / \partial N_i = \sum_i N_i \mu_x^i. \quad (6.11)$$

Отсюда еще одна форма записи первого неравенства из (6.6):

$$v_{\text{вх}} \sum_i \mu_x^i c_{i\text{вх}} - v_{\text{вых}} G(N, T, P) / V \geq 0. \quad (6.12)$$

Здесь величины G, N, T, P, V, μ_x^i относятся к состоянию системы. Первое слагаемое — скорость притока свободной энтальпии в систему за вычетом потерь на смешение. Само неравенство означает, что этот приток превосходит количество свободной энтальпии, уносимое потоком вещества — часть тратится на химические реакции.

Запишем явный вид неравенств для химически идеальных систем. В этом случае $m^i = \ln c_i + m_0^i(T)$ и

$$\sum_i (\ln c_i^0 + m_0^i(T^0)) (v_{\text{вх}} c_{i\text{вх}} - v_{\text{вых}} c_i^0) \geq 0. \quad (6.13)$$

При фиксированных $T^0, c_{\text{вх}}, v_{\text{вх}}, v_{\text{вых}}$ правая часть (6.13) — вогнутая функция, так как матрица вторых производных диагональна с отрицательными элементами по диагонали:

$$d^2 [(\ln c_i + m_0^i(T)) (v_{\text{вх}} c_{i\text{вх}} - v_{\text{вых}} c_i)] / dc_i^2 = -v_{\text{вх}} c_{i\text{вх}} / c_i^2 - v_{\text{вых}} / c_i.$$

Для данных $T^0, c_{\text{вх}}, v_{\text{вх}}, v_{\text{вых}}$ неравенство (6.13) задает выпуклую область возможных значений c^0 . Этой области принадлежит точка детального равновесия c^* , удовлетворяющая балансным соотношениям (6.7):

$$\sum_j a_j^i (v_{\text{вх}} c_{j\text{вх}} - v_{\text{вых}} c_j^*) = 0. \quad (6.14)$$

Действительно, вектор с компонентами $m^i(c^*, T^0)$ ортогонален всем векторам γ , для которых $\sum_j a_j^i \gamma_j = 0$. Согласно (6.14), скалярное произведение вектора $m^i(c^*, T^0)$ на вектор с компонентами $v_{\text{вх}} c_{i\text{вх}} - v_{\text{вых}} c_i^*$ равно нулю, и точка c^* лежит на границе области, задаваемой неравенством (6.13). Проведем через c^* опорную к этой об-

ласти гиперплоскость. Она задается уравнением

$$\sum_i (c_i - c_i^*) [v_{\text{вх}} c_{i\text{вх}} / c_i^* - v_{\text{вых}} (\ln c_i^* + m_0^i(T^0) + 1)] = 0. \quad (6.15)$$

Все точки, удовлетворяющие (6.13), лежат по одну сторону от опорной гиперплоскости — это следствие выпуклости.

Таким образом, при данных T^0 , $c_{\text{вх}}$, $v_{\text{вх}}$, $v_{\text{вых}}$ стационарные значения концентраций c_i^0 должны удовлетворять линейному неравенству

$$\sum_i (c_i^0 - c_i^*) [v_{\text{вх}} c_{i\text{вх}} / c_i^* - v_{\text{вых}} (\ln c_i^* + m_0^i(T^0) + 1)] \geq 0, \quad (6.16)$$

где c_i^* — положительные равновесные концентрации, соответствующие балансным соотношениям (6.14).

Можно интерпретировать (6.16) так: в реакторе идеального смешения стационарное состояние должно лежать по ту же сторону от равновесия, что и входящий состав. Стационарный обход равновесия в таком реакторе невозможен. Роль входящего состава здесь играет вектор $(v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}})c_{\text{вх}}$. Он также принадлежит границе области, задаваемой неравенством (6.13), для него $v_{\text{вх}}c_{i\text{вх}} - v_{\text{вых}}c_i = 0$ при всех i . Можно выписать аналог (6.16), найдя опорную гиперплоскость в точке $(v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}})c_{\text{вх}}$. Эта гиперплоскость задается уравнением

$$\sum_i (c_i - (v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}})c_{i\text{вх}}) (\ln c_{i\text{вх}}v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}} - m_0^i(T_0)) = 0. \quad (6.17)$$

Для любого стационарного состояния c^0 выполнено линейное неравенство

$$\sum_i (c_i^0 - (v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}})c_{i\text{вх}}) (\ln (c_{i\text{вх}}v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}}) - m_0^i(T^0)) \leq 0. \quad (6.18)$$

Его можно интерпретировать так: стационарное состояние гомогенного реактора идеального смешения лежит по ту же сторону от входящего состава, что и равновесие.

Подчеркнем, что предлагаемые интерпретации неравенств (6.16), (6.18) не являются единственно возможными. Безусловно ясно одно: при данных $v_{\text{вх}}$, $v_{\text{вых}}$, T^0 стационарное состояние гомогенного реактора идеального смешения принадлежит множеству, задаваемому неравенством (6.6). Его частный случай (6.13) для химически идеальных систем определяет выпуклое множество. В нем есть вектор равновесных концентраций c^* и вектор $(v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}})c_{\text{вх}}$. Эти векторы лежат на границе множества — для них неравенство (6.6) обращается в равенство. Стационарное состояние лежит вблизи c^0 при больших скоростях химических реакций и вблизи $(v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}})c_{\text{вх}}$ — при больших скоростях потока.

Отметим здесь еще одно обстоятельство, обнаруженное Т. А. Акрамовым и Г. С. Яблонским: при заданных функциях $w_i(c, T)$ и достаточно больших скоростях потока стационарное состояние гомогенного реактора идеального смешения единственно и устойчиво:

«очень далеко» от равновесия гомогенная система с идеальным перемешиванием ведет себя так же, как и вблизи него.

Перейдем к анализу стационарных состояний гетерогенного реактора идеального смешения, используя уравнения (6.2). Для них можно записать

$$\sum_i m^{1i}(c^0, T^0)(v_{\text{вх}}c_{i\text{вх}}^1 - v_{\text{вых}}c_i^{01}) \geq 0. \quad (6.19)$$

где $m^{1i}(c^0, T^0)$ — безразмерные псевдопотенциалы веществ первой фазы, взятые в точке c^0, T^0 — стационарном состоянии. Неравенство (6.19), как и аналогичные неравенства для гомогенной системы, означает, что поток энтропии из окружения в систему отрицателен. Концентрации веществ второй фазы могут входить в (6.19) только через зависимость от них $m^{1i}(c, T)$. Существование такой зависимости — ситуация, вероятно, крайне редкая.

Соотношение балансов во входящем потоке и стационарном состоянии описывается аналогично (6.7):

$$\sum_j a_i^{1j}(v_{\text{вх}}c_{j\text{вх}}^1 - v_{\text{вых}}c_j^{01}) = 0, \quad (6.20)$$

где a_i^{1j} — коэффициенты балансных соотношений, стоящие при N_j^1 , c^{01} — вектор стационарных концентраций первой фазы.

Здесь, однако, есть и отличие от гомогенных систем. Соотношения (6.7) задают значения балансов в стационарном состоянии:

$$b_i^0 = \sum_j a_i^j c_j^0 = \frac{v_{\text{вх}}}{v_{\text{вых}}} \sum_j a_i^j c_{j\text{вх}} = \frac{v_{\text{вх}}}{v_{\text{вых}}} b_{i\text{вх}}.$$

Соотношения (6.20) содержат только балансные коэффициенты веществ первой фазы и уже не имеют столь простого смысла, так как фазы обмениваются веществом и в балансных соотношениях для закрытой системы суммируются количества веществ из разных фаз с соответствующими коэффициентами.

Граница множества концентраций, заданного неравенствами (6.19), содержит равновесную точку c^{1*} , которая определяется из балансных соотношений (6.20) и условий химического равновесия. Заметим, что ни в неравенство (6.19), ни в уравнение (6.20), ни в условие равновесности состава концентрации веществ второй группы не входят. Все вычисления можно проводить так, как будто $V^2 = V^{12} = 0$ — второй фазы нет. Хорошо известно, что при равновесии фаз состава каждой из них является равновесным. Частным случаем этого является свойство гетерогенно-каталитических реакций, выражаемое популярной фразой: «катализ не сдвигает равновесия». Как видим, не только равновесие, но и термодинамические оценки стационарных состояний не сдвигаются катализом и, шире, взаимодействием фаз. В частности, для химически идеальных систем в стационарном состоянии реактора идеального смешения состав той фазы, поток которой идет через реактор, не может перейти равновесие — для него можно записать неравенство вида (6.16).

На первый взгляд кажется несколько странным, что состав той фазы, которая все время находится в реакторе, не вводится в него и не выводится, не удастся оценить аналогичным способом. Создается впечатление, что возможные изменения этого состава более произвольны, по крайней мере с точки зрения термодинамики. Действительно, если неизвестен механизм обмена — список элементарных стадий с участием веществ обеих групп, то с помощью термодинамики трудно дать оценку возможных стационарных значений c^2 .

6.2. ОЦЕНКИ, ОСНОВАННЫЕ НА МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ

Пусть заданы термодинамические функции системы и, кроме того, известен механизм реакции — список элементарных стадий. В этом случае можно дать более точную оценку области стационарных состояний открытой системы. Число их вновь останется неизвестным. Относительно каждой элементарной стадии предполагается, что ее вклад в производную состава dN/dt есть $V\gamma w(c, T)$, γ — стехиометрический вектор, а w — скорость стадии. Знак скорости определяется знаком скалярного произведения стехиометрического вектора на вектор химических потенциалов μ_x : если $(\gamma, \mu_x) = \sum_i \gamma_i \mu_x^i > 0$, то $w < 0$, если же $(\gamma, \mu_x) < 0$, то $w > 0$. Это предположение можно сформулировать так: стадия идет к своему равновесию. Весьма общим способом удовлетворить такому ограничению является кинетический закон (2.43). При очевидных предположениях о невырожденности нулей закон (2.43) эквивалентен совпадению знаков w и $-(\gamma, \mu_x)$.

Итак, термодинамика в предположении постадийного согласования дает возможность указать в каждой точке направления протекания всех элементарных стадий. Особую роль при этом играют поверхности равновесия стадий, задаваемые линейными уравнениями относительно химических потенциалов $(\gamma, \mu_x) = 0$.

Рассмотрим вначале систему уравнений (6.3). Пусть вектор c^1 и температура T фиксированы. Для каждого σ

$$\begin{aligned} w_\sigma^{12}(c^1, c^2, T) &> 0, \text{ если } (\gamma_{\sigma 1}^{12}, \mu_{x1}) + (\gamma_{\sigma 2}^{12}, \mu_{x2}) < 0; \\ w_\sigma^{12}(c^1, c^2, T) &< 0, \text{ если } (\gamma_{\sigma 1}^{12}, \mu_{x1}) + (\gamma_{\sigma 2}^{12}, \mu_{x2}) > 0, \end{aligned} \quad (6.21)$$

где μ_{x1} , μ_{x2} — векторы химических потенциалов веществ первой и второй групп соответственно. Предполагаем, что μ_{x1} можно рассматривать как функцию c^1 , T , поэтому при заданных c^1 , T скалярное произведение $(\gamma_{\sigma 1}^{12}, \mu_{x1})$ — постоянная величина. Обозначим ее δ_σ .

Аналогично (6.21) определяются знаки скоростей $w_z^2(c^2, T)$. Именно: для каждого z

$$\begin{aligned} w_z^2(c^2, T) &> 0, \text{ если } (\gamma_z^2, \mu_{x2}) < 0; \\ w_z^2(c^2, T) &< 0, \text{ если } (\gamma_z^2, \mu_{x2}) > 0. \end{aligned} \quad (6.22)$$

Правая часть уравнений (6.3) — сумма с неотрицательными коэффициентами векторов $\gamma_{\sigma}^{12} \text{sign } w_{\sigma}^{12}$, $\gamma_z^2 \text{sign } w_z^2$ при всех σ , z . Функция $\text{sign } w = 1$, если $w > 0$; $= -1$, если $w < 0$; $= 0$, если $w = 0$, поэтому коэффициент в (6.3) при $\gamma \text{sign } w$ можно считать строго положительным, когда $w = 0$. Таким образом, правую часть (6.3) всегда можно представить как сумму с положительными коэффициентами векторов $\gamma_{\sigma}^{12} \text{sign } w_{\sigma}^{12}$, $\gamma_z^2 \text{sign } w_z^2$.

Если c^{02} — стационарная точка (6.3), то существует такой набор положительных чисел $\lambda_{\sigma} > 0$, $\lambda_z > 0$, что в этой точке

$$\sum_{\sigma} \lambda_{\sigma} \gamma_{\sigma}^{12} \text{sign } w_{\sigma}^{12} + \sum_z \lambda_z \gamma_z^2 \text{sign } w_z^2 = 0. \quad (6.23)$$

Это утверждение допускает обращение: если для данной точки c^{02} найдутся такие положительные числа λ_{σ} , λ_z , что выполнено равенство (6.23), то существуют такие согласованные с термодинамикой функции w_{σ} , w_z , для которых c^{02} — стационарное состояние. Для кинетического закона действия масс, например, стационарность c^{02} может быть получена при соответствующем изменении констант скорости, не затрагивающем констант равновесия.

В равенство (6.23) входят только знаки функций w . Их можно определить, зная стехиометрические векторы и химические потенциалы — см. (6.21), (6.22). Наиболее просто это можно сделать, выбрав в качестве основных координат не концентрации c^2 , а химические потенциалы μ_{x2} . При фиксированных c^1 , T пространство химических потенциалов разбивается набором гиперплоскостей (6.21), (6.22) на множества, в которых скорости стадий имеют постоянный знак. Этих множеств конечное число, они задаются конечными системами линейных неравенств и уравнений вида

$$\delta_{\sigma} + (\gamma_{\sigma}^{12}, \mu_{x2}) \geq 0, \quad (\gamma_z^2, \mu_{x2}) \leq 0. \quad (6.24)$$

Для каждой расстановки знаков в (6.24) можно решить вопрос: существует ли такой набор положительных чисел λ_{σ} , λ_z , что при этой расстановке знаков справедливо (6.23)? Если существует, то любая точка множества, определяемого неравенствами и уравнениями (6.24), может быть стационарным состоянием, если же нет, то никакая точка этого множества не может быть стационарной.

Назовем *сигнатурой* такой набор чисел ε_{σ} , ε_z , что для любых σ , z будет ε_{σ} , $\varepsilon_z = 1, -1$ или 0 . С каждой сигнатурой ε связано множество тех μ_{x2} , для которых при всех σ , z

$$\text{sign}(\delta_{\sigma} + (\gamma_{\sigma}^{12}, \mu_{x2})) = -\varepsilon_{\sigma}, \quad \text{sign}(\gamma_z^2, \mu_{x2}) = -\varepsilon_z. \quad (6.25)$$

Обозначим это множество M_{ε} .

Для каждой сигнатуры ε можно выяснить, существуют ли такие положительные числа λ_{σ} , λ_z , что

$$\sum_{\sigma} \lambda_{\sigma} \gamma_{\sigma}^{12} \varepsilon_{\sigma} + \sum_z \lambda_z \gamma_z^2 \varepsilon_z = 0. \quad (6.26)$$

Обозначим $\mathcal{E}$ множество ε , для которых существуют такие наборы положительных чисел λ_{σ} , λ_z .

Множество всех возможных значений химических потенциалов μ_{x2} в стационарных точках есть

$$M^0 = \bigcup_{\varepsilon \in \mathcal{E}} M_\varepsilon. \quad (6.27)$$

Операции, необходимые для построения M^0 , т. е. описания его с помощью уравнений и неравенств, не выходят за рамки хорошо известных процедур линейной алгебры и линейного программирования. Множество M^0 может рассматриваться как аналог множества точек равновесия для системы (6.23). Подчеркнем, что оно не всегда выпукло, но является объединением конечного числа выпуклых множеств M_ε .

Если в системе (6.3) существуют балансные соотношения, то для оценки области возможных стационарных состояний при заданных значениях балансов необходимо дополнить неравенства и уравнения, описывающие M . К ним надо добавить соответствующие балансные соотношения. При этом, к сожалению, линейность теряет: неравенства и уравнения, описывающие M^0 , линейны в координатах μ_{x2} , а балансные соотношения — в координатах c^2 .

Перейдем к анализу гомогенного реактора идеального смешения (6.1). Для каждой стадии поверхность равновесия задается уравнением $(\gamma, \mu_x) = 0$, а $\text{sign } w = -\text{sign } (\gamma, \mu_x)$. Пусть фиксированы $v_{\text{вх}}c_{\text{вх}}$, $T_{\text{вх}}$, $v_{\text{вых}}$ и T — рассматриваем только подсистему (6.1) для N . Положим $v_{\text{вх}} = v_{\text{вых}} = v$, это не уменьшит общности, так как в уравнения входит только произведение $v_{\text{вх}}c_{\text{вх}}$. Значение концентраций c^0 может быть стационарным только в том случае, когда найдутся такие числа $\lambda_s > 0$, что в точке $c = c^0$

$$\sum_s \lambda_s \gamma_s \text{sign } w_s + (c_{\text{вх}} - c^0) = 0. \quad (6.28)$$

Множество всех сумм векторов $\gamma_s \text{sign } w_s$ с положительными коэффициентами для каждой точки c^0 образует выпуклый конус. Этот конус зависит от c^0 , но принимает только конечное число значений. Множества тех c^0 , которым соответствуют одинаковые наборы векторов $\gamma_s \text{sign } w_s$, задаются конечными системами уравнений и неравенств вида

$$\sum_{i=1}^n (\gamma_s)_i \mu_x^i = (\gamma_s, \mu_x) \geq 0. \quad (6.29)$$

Эти уравнения и неравенства линейны в координатах μ_x .

Рассмотрим сигнатуры — наборы чисел ε_s , равных 0, 1 или -1 . Каждой сигнатуре ε сопоставляется отсек — множество M_ε , заданное в координатах μ_x линейной системой уравнений и неравенств

$$\text{sign } (\gamma_s, \mu_x) = -\varepsilon_s. \quad (6.30)$$

В отсеке M_ε для всех s имеем $\text{sign } w_s = \varepsilon_s$. Подчеркнем, что не всегда множество M_ε непусто. Для некоторых ε система линейных уравнений и неравенств (6.30) может оказаться несовместной. С каждой сигнатурой ε связано выпуклое множество Q_ε , составленное из всех

сумм векторов $\gamma_s \epsilon_s$ с положительными коэффициентами: $q \in Q_\epsilon$ тогда и только тогда, когда найдется такой набор положительных чисел $\lambda_s > 0$, что $q = \sum_s \lambda_s \gamma_s \epsilon_s$. Множество Q_ϵ можно описать с по-

мощью линейных уравнений и неравенств. Пусть это сделано для всех таких ϵ , что $M_\epsilon \neq \emptyset$. Если точка c^0 принадлежит M_ϵ , то она может быть стационарной только в том случае, когда $c^0 - c_{вх} \in Q_\epsilon$, т. е. вектор $c^0 - c_{вх}$ удовлетворяет той системе линейных уравнений и неравенств, которая задает Q_ϵ .

При заданном $c_{вх}$ для каждого ϵ рассмотрим множество тех $c \in M_\epsilon$, для которых $c^0 - c_{вх} \in Q_\epsilon$. Это множество можно представить в таком виде: $M_\epsilon \cap (c_{вх} + Q_\epsilon)$. Оно задается двумя системами уравнений и неравенств. Первая система, описывающая M_ϵ , линейна в координатах μ_x , вторая, выражающая принадлежность $c^0 - c_{вх}$ множеству Q_ϵ , — в координатах c . Совокупность всех возможных стационарных состояний есть

$$\bigcup_\epsilon (M_\epsilon \cap (c_{вх} + Q_\epsilon)). \quad (6.31)$$

Это множество может быть описано конечным набором уравнений и неравенств, часть которых линейна в координатах μ_x , а другая — в координатах c .

Детальный анализ простого примера дан в разд. 6.4.

Гетерогенный реактор идеального смешения (6.2) рассматривается аналогично. Для каждой стадии определяется знак ее скорости по знаку скалярного произведения (γ, μ_x) и исследуется возможность скомпенсировать поток химическими реакциями. Перепишем систему (6.3), упростив обозначения. Объединим в один список все стадии. Изменения состава подчиняются уравнению

$$\dot{N} = \sum_s V_s \gamma_s w_s + J(v_{вх} c_{вх} - v_{вых} c), \quad (6.32)$$

где N — вектор, составленный из количеств веществ обеих фаз, V_s — соответствующий s -й стадии «объем», $V_s > 0$, γ_s — стехиометрический вектор s -й стадии (если в ней участвуют вещества только одной фазы, то компоненты γ_s , соответствующие веществам другой фазы, равны нулю), J — диагональная матрица, элементы которой равны 1 для веществ первой фазы и 0 — для второй.

Пусть заданы T , $c_{вх}$, $v_{вх} = v_{вых} = v$. Вектор концентраций c^0 может быть стационарным для (6.32) только в том случае, когда найдется такой набор чисел $\lambda_s > 0$, что в точке $c = c^0$

$$\sum_s \lambda_s \gamma_s \text{sign } w_s + J(c_{вх} - c^0) = 0. \quad (6.33)$$

Так же, как и для гомогенного реактора, каждой сигнатуре $\epsilon = \{\epsilon_s\}$, $\epsilon_s = 0, \pm 1$ сопоставляется множество M_ϵ (6.30) и конус Q_ϵ , состоящий из векторов q , представимых в виде $q = \sum_s \lambda_s \gamma_s \epsilon_s$ с коэффициентами $\lambda_s > 0$. Условие

$$J(c - c_{вх}) \in Q_\epsilon. \quad (6.34)$$

можно представить с помощью конечной системы линейных относительно с уравнений и неравенств. Обозначим K_ε совокупность векторов s , удовлетворяющих (6.34). Множество $M_\varepsilon \cap K_\varepsilon$ можно описать с помощью конечной системы уравнений и неравенств, часть которых линейна в координатах μ , а остальные — в координатах s . Совокупность всех возможных стационарных состояний есть

$$\bigcup_{\varepsilon} (M_\varepsilon \cap K_\varepsilon). \quad (6.35)$$

Оценки множества стационарных состояний, полученные в этом и предыдущих разделах, основаны на принципе, который, вспоминая известную басню Крылова, можно назвать *принципом лебедя, рака и щуки* — ЛРЩ-принципом. Именно, мы ищем точки, в которых разные процессы «тянут» в разные стороны — так, что сумма их направляющих векторов с положительными коэффициентами равна нулю. Это условие необходимо для того, чтобы «воз» был «и ныне там» — для стационарности состава.

6.3. ОЦЕНКИ ПРЕДЕЛЬНЫХ МНОЖЕСТВ

Возможное поведение открытой системы при $t \rightarrow \infty$ не исчерпывается стремлением к одному из стационарных состояний. Нередко встречаются устойчивые автоколебания и более сложные предельные режимы. Полученные выше на основе ЛРЩ-принципа оценки множества стационарных состояний необходимо дополнить оценкой возможных ω -предельных множеств.

Точка N^0 называется *ω -предельной для решения уравнений кинетики $N(t)$* , если существует такая последовательность $t_i \rightarrow \infty$, что $N(t_i) \rightarrow N^0$. Будем называть точку N^0 *ω -предельной для системы уравнений кинетики*, если она является ω -предельной для какого-нибудь ее решения. Любая стационарная точка и любая точка предельного цикла ω -предельные.

Как видно из определения, движение $N(t)$ возвращается в сколь угодно малую окрестность своей ω -предельной точки N^0 по прошествии сколь угодно большого времени. Несколько ослабив это требование возвращаемости, получим определение неблуждающей точки.

Точка N^0 называется *неблуждающей*, если для любой (сколь угодно малой) окрестности V этой точки и любого (сколь угодно большого) момента времени t_0 найдутся такие точка $N^1 \in V$ и момент времени $t_1 > t_0$, что решение системы уравнений $N(t)$ с начальными условиями $N(0) = N^1$ в момент времени t_1 вновь оказывается в V : $N(t_1) \in V$.

Определения предельных и неблуждающих точек далеко уходят от более привычных неподвижных точек и предельных циклов. Оказывается, однако, что, как правило, неподвижных точек и предельных циклов довольно много и с их помощью можно весьма точно аппроксимировать множество неблуждающих точек. Точнее, если задана система уравнений с C^1 -гладкими правыми частями,

а фазовое пространство компактно, то можно найти такое сколь угодно малое со своими производными возмущение правых частей, что для возмущенной системы множество неподвижных точек конечно, а его объединение с множеством точек предельных циклов плотно в множестве неблуждающих точек. Эта замечательная теорема получена Ч. Пью. Ее доказательство весьма громоздко и занимает более 50-ти страниц журнального текста. В литературе она известна под названиями *лемма Пью*, или *лемма о замыкании*. Несмотря на громоздкое доказательство, смысл леммы Пью довольно прозрачен: по определению сколь угодно близко к каждой неблуждающей точке проходит «почти замкнутая» траектория — траектория точки N^1 ; если слегка подправить векторное поле скоростей, то эта траектория замкнется.

Подчеркнем, что хотя множество неблуждающих точек обычно включает достаточно много предельных циклов, все они могут быть неустойчивыми. В этом случае типичное решение при больших t может перемещаться от одних циклов к другим, совершая в целом довольно сложное движение. Так, в частности, возникают «странные аттракторы».

Может возникнуть вопрос: зачем нужны такие общие и абстрактные понятия, как предельная и неблуждающая точки, и не лучше ли обойтись привычными неподвижными точками (стационарными состояниями) и предельными циклами (автоколебаниями)? В ответ на это заметим, что предельное множество решения представляется естественным, интуитивно очевидным объектом: это то множество, к которому решение стремится при $t \rightarrow \infty$. Случай неподвижной точки выделен тем, что он доступен анализу в большей степени, чем какой-либо другой. Динамика развивается в основном двумя встречными путями: от естественных, но труднодоступных для анализа понятий и, с другой стороны, от простых ситуаций, связанных с неподвижными точками и их бифуркациями.

В этом разделе с помощью термодинамических функций Ляпунова, построены оценки множества неблуждающих точек системы (6.1), и без углубления в детали показано, как оценить ω -предельное множество решения (6.3), основываясь на механизме реакции.

Грубую оценку множества неблуждающих точек для реактора идеального смешения получим из следующих соображений. В разд. 6.1 описаны множества составов, для которых вклады термодинамических и обменных слагаемых в производную термодинамической функции Ляпунова имеют разные знаки. На дополнении к этому множеству производная термодинамической функции Ляпунова неположительна — обменные слагаемые «тянут» в ту же «сторону», что и термодинамические. Пусть G — термодинамическая функция Ляпунова, а g^0 — такое ее значение, что при $G > g^0$ производная $\dot{G}$ в силу системы отрицательна. Тогда любая положительная неблуждающая точка принадлежит множеству, задаваемому неравенством $G \leq g^0$. Действительно, если при $G > g^0$ выполнено неравенство $\dot{G} < 0$, то, начавшись вблизи точки, где $G > g^0$, решение через достаточно большое время уже не вернется в малую ок-

рестность этой точки, иначе где-нибудь при $G > g^0$ окажется $\dot{G} > 0$ — значение G возрастает.

Рассмотрим изотермический гомогенный реактор идеального смешения. Эволюция состава в нем описывается первой системой из (6.1). Величины $v_{\text{вх}}$, $v_{\text{вых}}$ зависят, вообще говоря, от состава и температуры смеси. Это не мешало нам исследовать стационарные состояния — если положить в неравенствах (6.6) $v_{\text{вх}} = v_{\text{вх}}(c^0, T^0)$, $v_{\text{вых}} = v_{\text{вых}}(c^0, T^0)$, то ситуация принципиально не усложнится. При оценке множества стационарных состояний мы поступили просто: поскольку на стационарность состава не влияют значения скоростей обмена в других состояниях, предполагалось, что $v_{\text{вх}}$, $v_{\text{вых}}$ — какие-то константы. Обобщение на случай переменных скоростей не составляет большого труда. Для оценки множества неблуждающих точек такой подход в общем случае непригоден. Свойство «быть неблуждающей точкой» не является локальным, его нельзя проверить, анализируя только малую окрестность точки. Если скорости $v_{\text{вх}}$, $v_{\text{вых}}$ зависят от состава, то это при поиске неблуждающих точек надо учитывать — нельзя «заморозить» значения скоростей и оценки, полученные при замороженных значениях, переносить на общий случай.

Указанную трудность можно преодолеть, переходя от заданных зависимостей $v_{\text{вх}}(c, T)$, $v_{\text{вых}}(c, T)$ к произвольным функциям с тем же диапазоном значений. Получаемые на этом пути оценки слишком грубы, поэтому мы поступим по-другому, ограничившись далее постоянными $v_{\text{вх}} = v_{\text{вых}}$.

Пусть $v_{\text{вх}} = v_{\text{вых}} = v$. Для любого балансного соотношения

$$\dot{b}_i = d \left(\sum_j a_i^j c_j \right) / dt = (v/V) \sum_j a_i^j (c_{j\text{вх}} - c_j) = (v/V) (b_{i\text{вх}} - b_i);$$

$$b_i(t) = b_{i\text{вх}} + (b_i(0) - b_{i\text{вх}}) \exp(-tv/V). \quad (6.36)$$

Следовательно, для любой неблуждающей точки c и всех i

$$\sum_j a_i^j c_j = \sum_j a_i^j c_{j\text{вх}} = b_{i\text{вх}}. \quad (6.37)$$

Соотношения (6.37) совместно с условиями неотрицательности задают балансный многогранник в пространстве векторов c (см. гл. 4). Обозначим этот многогранник $D(b_{\text{вх}})$. Рассмотрим в $D(b_{\text{вх}})$ множество точек c , удовлетворяющих неравенству (6.6):

$$\sum_i m^i(c, T) (c_{i\text{вх}} - c_i) \geq 0. \quad (6.38)$$

Обозначим совокупность всех таких c через M^0 . Объем и температура изучаемой системы постоянны, поэтому воспользуемся термодинамической функцией Ляпунова $G_{T,V} = F/RT = (U - TS)/RT$. В качестве основных переменных используются концентрации, поэтому удобно перейти к функции $f(c, T) = G_{T,V}/V$. Неравенство (6.38) удобно представить в виде

$$\sum_i (c_{i\text{вх}} - c_i) \partial f / \partial c_i \geq 0. \quad (6.39)$$

Выше уже отмечалось, что из выпуклости функции f еще, вообще говоря, не следует выпуклости множества M^0 . Можно доказать только более слабое свойство M^0 — его звездность относительно точки $c_{\text{вх}}$. Это означает, что вместе с любой точкой $c \in M^0$ множество M^0 содержит и отрезок прямой $[c_{\text{вх}}, c]$, соединяющий $c_{\text{вх}}$, c . Действительно, неравенство (6.39) означает, что производная f в точке c по направлению вектора $c_{\text{вх}} - c$ неотрицательна. Для выпуклой функции одной переменной $f(x)$ производная $f'(x)$ — неубывающая, и множество решений неравенства $xf'(x) \leq 0$ с каждой своей точкой x содержит отрезок $[0, x]$. Отсюда получаем звездность M^0 (6.38).

Предполагаем, что f — выпуклая функция с и, следовательно, достигает максимума в множестве M_0 на его границе. Если входной состав $c_{\text{вх}}$ положителен, то положительны и все векторы, составляющие M^0 , граница M^0 гладкая и можно воспользоваться методом неопределенных множителей. В точке максимума f на границе M^0

$$\begin{aligned} \partial f / \partial c_i &= \lambda \sum_j (c_{j\text{вх}} - c_j) \partial^2 f / \partial c_i \partial c_j - \lambda \partial f / \partial c_i, \\ \sum_i (c_{i\text{вх}} - c_i) \partial f / \partial c_i &= 0. \end{aligned} \quad (6.40)$$

Домножим правую и левую части первого уравнения (6.40) на $c_{i\text{вх}} - c_i$ и просуммируем по i . Воспользовавшись вторым уравнением, получим

$$\lambda \sum_{i,j} (c_{j\text{вх}} - c_j) (\partial^2 f / \partial c_i \partial c_j) (c_{i\text{вх}} - c_i) = 0. \quad (6.41)$$

Если функция f на $D(b_{\text{вх}})$ строго выпукла во втором приближении, то равенство (6.41) может быть справедливо только в двух случаях: $\lambda = 0$ или $c = c_{\text{вх}}$. Равенство λ нулю влечет равенство нулю всех производных f , что достигается только в точке равновесия. Итак, уравнения (6.40) имеют два положительных решения — точку равновесия c^* и входящий состав $c_{\text{вх}}$. Максимум f на M^0 достигается в $c_{\text{вх}}$, минимум — в c^* .

Малым возмущением все концентрации $c_{i\text{вх}}$ могут быть сделаны положительными, поэтому тот случай, когда $c_{j\text{вх}} = 0$ для некоторых i , не заслуживает здесь отдельного изучения.

Итак, $\max \{f(c, T) | c \in M^0, T = \text{const}\} = f(c_{\text{вх}}, T)$.

Из физических соображений этого и следовало ожидать: плотность свободной энергии в реакторе не может в течение длительного времени быть больше ее плотности во входящем потоке. Если c — неблуждающая точка, то $f(c, T) \leq f(c_{\text{вх}}, T)$. Попытаемся улучшить полученную грубую оценку. Для этого заметим, что движение в $D(b_{\text{вх}})$ вне M^0 происходит по термодинамически допустимым для закрытой системы путям, а в M^0 , вообще говоря, — по произвольным кривым, по крайней мере с точки зрения термодинамики.

Опишем наиболее общий возможный вид траектории $c(t)$, согласованный с принятыми предположениями. Ограничимся сначала траекториями, лежащими в $D(b_{\text{вх}})$. Строго говоря, учет траекторий,

не принадлежащих $D(b_{\text{вх}})$, но приближающихся к нему в силу (6.36), мог бы увеличить множество неблуждающих точек. Этого, однако, не произойдет, как будет показано ниже.

Назовем непрерывную кривую $\psi: [0, \infty) \rightarrow D(b_{\text{вх}})$ *допустимым путем для гомогенного реактора идеального смешения* (6.1) с $v_{\text{вх}} = v_{\text{вых}} = v$, $T = \text{const}$, если для любого отрезка $[t_1, t_2]$, на котором $\psi(t) \notin M^0$ (6.38), функция $f(\psi(t), T)$ невозрастающая и, кроме того, $\psi(0) \in M^0$.

Поясним это определение. Если $c(t)$ — лежащее в $D(b_{\text{вх}})$ решение (6.1) и ни при каком $t > 0$ значение концентраций $c(t)$ не принадлежит M^0 , то $f(c(t), T)$ — монотонно убывающая функция t . Никакая точка $c \in D(b_{\text{вх}}) \setminus M^0$ не может быть ω -предельной для $c(t)$ в силу этой монотонности, поэтому все ω -предельные точки $c(t)$ лежат в M^0 . Наличие граничных точек равновесия ситуацию не осложняет, так как в силу обменных слагаемых производная f вне M^0 строго отрицательна. Итак, если $c(t)$ не заходит в M^0 , то все ω -предельные точки лежат в M^0 , точнее, на границе M^0 . В этом случае не появляется новых точек, составы из M^0 уже встречались ранее как возможные стационарные состояния. Следовательно, представляет особый интерес только тот случай, когда $c(t)$ заходит в M^0 . Пусть $c(\tau) \in M^0$. Положим $\psi(t) = c(t + \tau)$ ($t > 0$). Полученная функция $\psi(t)$ является допустимым путем. Если отказаться в определении от условия $\psi(0) \in M^0$, то любое решение (6.1) $\psi(t) = c(t)$ окажется допустимым путем. Принадлежность $\psi(0)$ множеству M^0 — аналог пачального условия. Основное ограничение: вне M^0 термодинамическая функция Ляпунова должна убывать. На самом множестве M^0 в силу ЛРЦ-принципа направление скорости $\dot{c}$ в балансной плоскости совершенно произвольно, и, следовательно, термодинамика ничего не говорит о возможном движении в M^0 .

Если существует допустимый путь $\psi(t)$, проходящий через данную точку c , то существует и замкнутый допустимый путь, проходящий через нее. Действительно, пусть $\psi(t_0) = c$, $\psi(0) = c^0 \in M^0$. Если $c \in M^0$, то функция $\psi^1(t) \equiv c$ является допустимым путем. Если $c \notin M^0$, то построим замкнутый допустимый путь, проходящий через c , следующим образом. Существует термодинамически допустимый путь, идущий от c к точке равновесия c^* — функция $\varphi: [0, 1] \rightarrow D(b_{\text{вх}})$, $\varphi(0) = c$, $\varphi(1) = c^*$. Множество M^0 звездно и потому линейно связно. Следовательно, существует непрерывный путь в M^0 , соединяющий c^* с c^0 — функция $\varphi^1: [0, 1] \rightarrow M^0$, $\varphi^1(0) = c^*$, $\varphi^1(1) = c^0$. Положим при $0 \leq t \leq t_0 + 2$

$$\psi^1(t) = \begin{cases} \psi(t), & \text{если } 0 \leq t \leq t_0, \\ \varphi(t - t_0), & \text{если } t_0 \leq t \leq t_0 + 1, \\ \varphi^1(t - t_0 - 1), & \text{если } t_0 + 1 \leq t \leq t_0 + 2. \end{cases}$$

Если же $n(t_0 + 2) \leq t \leq (n + 1)(t_0 + 2)$, то продолжим $\psi^1(t)$ по периодичности: $\psi^1(t) = \psi^1(t - n(t_0 + 2))$. Построен замкнутый допустимый путь, проходящий через c .

Если точка c — неблуждающая для системы уравнений кипе-

тики, то в любой ее окрестности проходит допустимый путь: с принадлежит замыканию множества точек допустимых путей.

Таким образом, получаем оценку множества неблуждающих точек как $V(M^0)$, где $V(M^0)$ — множество точек, которые могут быть получены при движении по термодинамически допустимым путям из элементов M^0 .

Следующий результат состоит в том, что $V(M^0) = V(c_{\text{вх}})$, т. е. любая точка M^0 может быть получена из $c_{\text{вх}}$ при движении по термодинамически допустимому пути. Действительно, построим термодинамическое дерево, соответствующее многограннику $D(b_{\text{вх}})$ и функции f . Рассмотрим образ M^0 на этом дереве — $M^0/\sim$. Из результатов предыдущей главы получаем следующее описание образа $V(M^0)$ на термодинамическом дереве. Пусть $y_1, \dots, y_l$ — точки локального максимума f на $M^0/\sim$. Тогда $V(M^0)/\sim$ есть объединение множеств $\{y|y_i \geq y\}$ ($i = 1, \dots, l$). Если точка локального максимума единственна — y_0 , то $V(M^0)/\sim$ есть $\{y|y_0 \geq y\}$. Прообраз в M^0 точки локального максимума f на $M^0/\sim$ есть точка локального максимума f на M^0 , а мы уже выяснили, что такая точка единственна: $c_{\text{вх}}$. Таким образом, $M^0 \subset V(c_{\text{вх}})$ и, следовательно, $V(M^0) = V(c_{\text{вх}})$ — каждая неблуждающая точка системы лежит в $V(c_{\text{вх}})$.

Исключим возможность появления новых неблуждающих точек за счет движения при значениях балансов, отличающихся от $b_{\text{вх}}$. Пусть $\delta > 0$. Если вектор балансов b достаточно мало отличается от $b_{\text{вх}}$, то вне δ -окрестности M^0 производная $f < 0$. Отсюда получаем: для любого $\delta > 0$ множество всех неблуждающих точек лежит в $V(M^0 + U_\delta)$, где U_δ — шар радиуса δ , $M^0 + U_\delta$ — δ -окрестность M^0 . Ввиду произвольности δ , замкнутости M^0 и замкнутости отношения термодинамического предпорядка $\geq$ множество неблуждающих точек лежит в $V(M^0) = \bigcap_{\delta > 0} V(M^0 + U_\delta)$.

При указанных условиях, включающих выпуклость f и постоянство v , множество неблуждающих точек лежит в $V(c_{\text{вх}})$. Это означает, что любая неблуждающая точка для открытой системы может быть получена при движении в закрытой системе по термодинамически допустимому пути из начального состава $c_{\text{вх}}$.

Итак, открытой системе мы сопоставили закрытую, выбрали в закрытой системе начальный состав $c_{\text{вх}}$ — входящий состав открытой — и рассмотрели термодинамически допустимые пути, соответствующие данному начальному составу. Оказалось, что составы, которые могут возникнуть в закрытой системе по дороге к равновесию, исходя из начального $c_{\text{вх}}$, совпадают с теми, которые могут быть неблуждающими точками для открытой системы при входящем составе $c_{\text{вх}}$.

В множестве возможных неблуждающих точек открытой системы $V(c_{\text{вх}})$ выделено подмножество M^0 (6.39). На нем движение произвольно в том смысле, что термодинамика не накладывает ограничений на динамику. Сложное движение, совершаемое открытой системой в области $V(c_{\text{вх}})$, можно представить себе «склеенным» из кусков: «произвольное движение в M^0 » + «термодинамически допустимый путь в $V(c_{\text{вх}}) \setminus M^0$ » + ... Движение может и не выходить из

M^0 , но если выходит, то далее является термодинамически допустимым путем закрытой системы, пока вновь не попадет в M^0 . За пределы $V(c_{\text{вх}})$ оно не выходит, $V(c_{\text{вх}})$ — положительно инвариантное множество. Если же движение начинается в $D(b_{\text{вх}}) \setminus V(c_{\text{вх}})$, то со временем оно стремится к $V(c_{\text{вх}})$, где лежат все его ω -предельные точки.

Не будем здесь подробно разбирать случаи гомогенного неизо-термического реактора идеального смешения и гетерогенного реактора, отметим только, что это можно сделать аналогично, рассматривая соответствующие функции Ляпунова.

Рассмотрим теперь систему уравнений (6.3). В предыдущем разделе для нее было описано ЛРЦ-множество составов M^0 (6.27), на котором элементарные стадии «тянут» в разные стороны так, что сумма их направляющих векторов $\gamma_\varepsilon \cdot \text{sign } w_\varepsilon$ с положительными коэффициентами может быть равна нулю. Для каждой стадии в пространстве химических потенциалов существует гиперплоскость, отделяющая область, где скорость стадии $w > 0$, от области, где $w < 0$. На самой гиперплоскости $w = 0$. Мы рассматривали сигнатуры. Сигнатура ε есть отображение множества стадий в множество $\{-1, 0, 1\}$: каждой стадии сопоставляется знак ее скорости. По сигнатуре ε можно построить множество M_ε , в котором все стадии имеют знаки, указанные в сигнатуре. Это множество в пространстве химических потенциалов задается конечной системой линейных неравенств и уравнений. Если в системе существуют балансные соотношения, то представляет интерес не само разбиение пространства химических потенциалов на множества M_ε , а соответствующее разбиение балансного многогранника, который задается конечной системой неравенств и уравнений, линейных уже в координатах c — концентрациях, а не μ_x .

Итак, для каждой сигнатуры ε в каждом балансном многограннике D выделено множество $M_\varepsilon \cap D$, которое, допуская вольность, далее обозначаем также M_ε , так как многогранник D предполагаем фиксированным. Множество M^0 — объединение тех M_ε , для которых сумма с положительными коэффициентами векторов γ_ε может быть равна нулю.

Здесь для каждой скорости стадии w мы различаем три случая: $w > 0$, $w < 0$, $w = 0$. Несколько огрубим рассмотрение, ограничившись двумя вариантами: $w \geq 0$, $w \leq 0$. В соответствии с этим введем двузначные сигнатуры ε , сопоставляющие каждой стадии $+1$ или -1 . Каждой двузначной сигнатуре ε сопоставим замкнутый отсек P_ε , задаваемый неравенствами $\varepsilon w \geq 0$. Отсеки P_ε задаются линейными неравенствами относительно химических потенциалов. Они уже не образуют разбиение пространства химических потенциалов, но образуют покрытие, так как могут иметь непустые пересечения. Множество $P_\varepsilon \cap D$ также будем обозначать P_ε , это не приведет к путанице.

В множестве D существует предпорядок, относительно которого каждое решение (6.3) монотонно. Построим его как транзитивное замыкание следующего отношения: $c >_0 c'$, если $c \in P_\varepsilon$, $c' \in P_\varepsilon$ для

некоторой двузначной сигнатуры ϵ и вектор $c' - c$ может быть получен как линейная комбинация с неотрицательными коэффициентами векторов $\gamma\epsilon$:

$$c' - c = \sum_{\sigma} \lambda_{\sigma} \gamma_{\sigma 2}^2 \epsilon_{\sigma} + \sum_z \lambda_z \gamma_z^2 \epsilon_z, \quad \lambda_{\sigma}, \lambda_z \geq 0.$$

Полагаем $c > c'$, если найдется такое семейство векторов $c^1, \dots, c^l \in D$, что $c = c^1 >_0 c^2 >_0 \dots >_0 c^l = c'$. Если $c(t)$ — решение (6.3) и $t_1 \leq t_2$, то $c(t_1) > c(t_2)$.

Отношение $>$ — предпорядок в D . Назовем точку $c \in D$ *периодической* относительно этого предпорядка, если найдется такая точка $c' \neq c$, $c' \in D$, что $c > c'$ и $c' > c$. Пусть P^0 — замыкание множества таких точек. Любая положительная неблуждающая точка (6.3) принадлежит $P^0 \cup M^0$.

Построение P^0 может оказаться очень громоздкой задачей. Ее вычислительный аспект сложен, и здесь мы уклоняемся от его обсуждения.

Оценка множества составов, которые могут быть получены при движении из данного начального c^0 , дается неравенством: если $t \geq 0$, то $c^0 \geq c(t)$.

6.4. ПРОСТОЙ ПРИМЕР

Продemonстрируем построение множества возможных стационарных состояний M^0 для реактора идеального смешения (6.1) и множества неблуждающих точек для системы (6.3) на простом примере мономолекулярных реакций.

Пусть система химически идеальна, находится в изотермических условиях и состоит из трех веществ A_1, A_2, A_3 , связанных одним балансным соотношением $N_1 + N_2 + N_3 = \text{const}$. Предположим, что механизм реакции есть $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3 \rightleftharpoons A_1$. Константы равновесия всех стадий для простоты положим равными 1, т. е. точка $N_1 = N_2 = N_3 = N^*$ — точка равновесия.

Рассмотрим реактор идеального смешения, в который поступает с постоянной скоростью неравновесная смесь веществ A_1, A_2, A_3 . Запишем уравнения кинетики

$$\dot{c} = \sum_{s=1}^3 \gamma_s w_s + v(c_{\text{вх}} - c)/V, \quad (6.42)$$

где $\gamma_1 = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\gamma_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$, $\gamma_3 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$.

Со временем $b = \sum_{i=1}^3 c_i \rightarrow \sum_{i=1}^3 c_{i\text{вх}} = b_{\text{вх}}$, поэтому ограничимся изучением движения в $D(b_{\text{вх}})$ — треугольнике $c_i \geq 0$, $c_1 + c_2 + c_3 = b_{\text{вх}}$. Для каждой трехзначной сигнатуры $\epsilon = (\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3)$, $\epsilon_i = 0, \pm 1$, можно определить в $D(b_{\text{вх}})$ множество M_{ϵ} системой неравенств и уравне-

ний $\text{sign } w_i = \varepsilon_i$. Из $3^3 = 27$ сигнатур только 13 определяют непустые множества M_ε . Среди них 6 двумерных, 6 одномерных и 1 — из одной точки:

- 1) $\varepsilon = (1, 1, -1)$, $c_1 > c_2$, $c_2 > c_3$, $c_3 < c_1$;
- 2) $\varepsilon = (-1, 1, -1)$, $c_1 < c_2$, $c_2 > c_3$, $c_3 < c_1$;
- 3) $\varepsilon = (-1, 1, 1)$, $c_1 < c_2$, $c_2 > c_3$, $c_3 > c_1$;
- 4) $\varepsilon = (-1, -1, 1)$, $c_1 < c_2$, $c_2 < c_3$, $c_3 > c_1$;
- 5) $\varepsilon = (1, -1, 1)$, $c_1 > c_2$, $c_2 < c_3$, $c_3 > c_1$;
- 6) $\varepsilon = (1, -1, -1)$, $c_1 > c_2$, $c_2 < c_3$, $c_3 < c_1$;
- 7) $\varepsilon = (1, 0, -1)$, $c_1 > c_2$, $c_2 = c_3$, $c_3 < c_1$;
- 8) $\varepsilon = (0, 1, -1)$, $c_1 = c_2$, $c_2 > c_3$, $c_3 < c_1$;
- 9) $\varepsilon = (-1, 1, 0)$, $c_1 < c_2$, $c_2 > c_3$, $c_3 = c_1$;
- 10) $\varepsilon = (-1, 0, 1)$, $c_1 < c_2$, $c_2 = c_3$, $c_3 > c_1$;
- 11) $\varepsilon = (0, -1, 1)$, $c_1 = c_2$, $c_2 < c_3$, $c_3 > c_1$;
- 12) $\varepsilon = (1, -1, 0)$, $c_1 > c_2$, $c_2 < c_3$, $c_3 = c_1$;
- 13) $\varepsilon = (0, 0, 0)$, $c_1 = c_2 = c_3$.

Остальным сигнатурам соответствуют несовместные системы неравенств. Все уравнения и неравенства линейны в координатах c , так как стадии мономолекулярны, а система идеальна: $\mu_x^i = RT \ln c_i + F_i(T)$. Равенство констант равновесия 1 означает, что F_i не зависит от номера i .

Каждой из тринадцати выписанных сигнатур ε соответствует множество Q_ε — совокупность линейных комбинаций с положительными коэффициентами векторов γ_ε . Отсеки M_ε и множества Q_ε показаны на рис. 6.1. Относительно системы координат см. гл. 1,

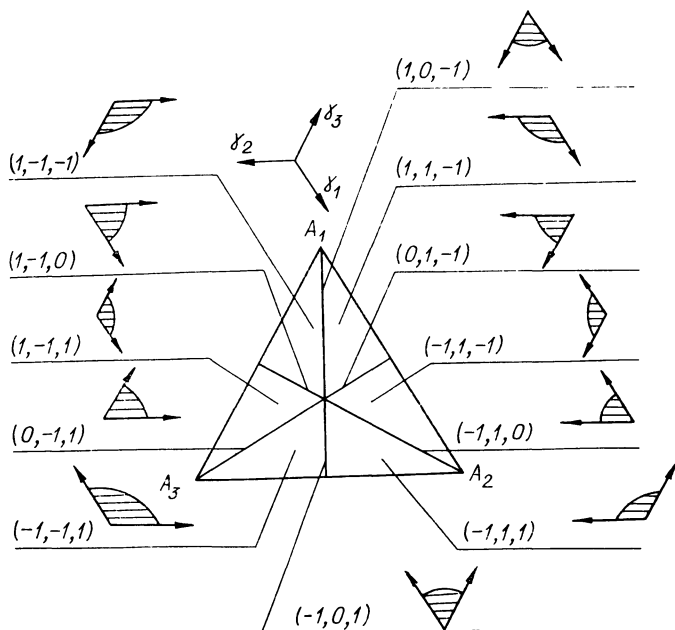


Рис. 6.1. Отсеки M_ε , множества Q_ε (внутренности заштрихованных углов).

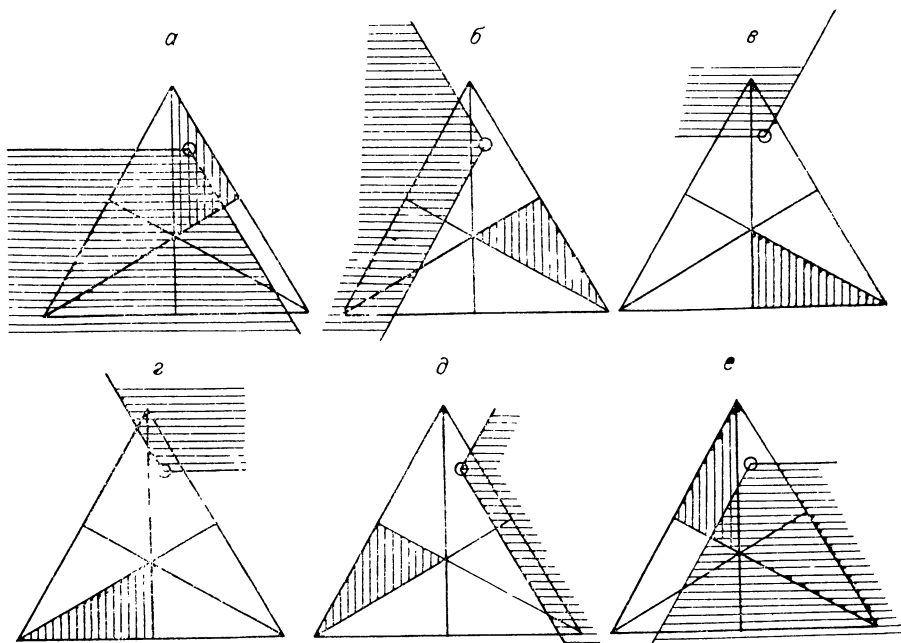


Рис. 6.2. Множества $c_{\text{вх}} + Q_\varepsilon$ (горизонтальная штриховка) и отсеки M_ε (вертикальная штриховка) для сигнатур: $a - (1, 1, -1)$, $б - (-1, 1, -1)$, $в - (-1, 1, 1)$, $г - (-1, -1, 1)$, $е - (1, -1, -1)$.

рис. 1.5 и 1.7. Для $\varepsilon = (0, 0, 0)$, очевидно, $Q_\varepsilon = \{0\}$. Для остальных ε множества Q_ε — углы на плоскости, не включающие граничных лучей. Пусть концентрации $c_{i \text{ вх}}$ связаны неравенством $c_{1 \text{ вх}} > c_{2 \text{ вх}} > c_{3 \text{ вх}}$. Случай другой расстановки неравенств сводится к смене номеров. Особый случай $c_{1 \text{ вх}} = c_{2 \text{ вх}}$ рассмотрим ниже отдельно. Точка c^0 отсека M_ε может быть при некотором соотношении констант скорости реакции и скорости потока стационарной, если $c^0 - c_{\text{вх}} \in Q_\varepsilon$. Для каждого отсека M_ε рассмотрим множество $c_{\text{вх}} + Q_\varepsilon$. Объединение по всем ε пересечений $M_\varepsilon \cap (c_{\text{вх}} + Q_\varepsilon)$ есть множество всех возможных стационарных состояний.

Множества $c_{\text{вх}} + Q_\varepsilon$ для сигнатур, не содержащих нулей, представлены на рис. 6.2, а для сигнатур, содержащих нули, — на рис. 6.3. Если, как предполагается, $c_{1 \text{ вх}} > c_{2 \text{ вх}} > c_{3 \text{ вх}}$ ($c_{\text{вх}} \in M_\varepsilon$, $\varepsilon = (1, 1, -1)$), то множество $c_{\text{вх}} + Q_\varepsilon$ не пересекается с M_ε для $\varepsilon = (-1, 1, 1)$, $(-1, -1, 1)$, $(1, -1, 1)$ (рис. 6.2, в—г) и $\varepsilon = (-1, 1, 0)$, $(-1, 0, 1)$, $(0, -1, 1)$, $(-1, 1, 0)$ (рис. 6.3, в—е). Для $\varepsilon = (1, 1, -1)$ пересечение $M_\varepsilon \cap (c_{\text{вх}} + Q_\varepsilon)$ непусто (рис. 6.2 а) при всех $c_{\text{вх}}$, удовлетворяющих принятому предположению $c_{1 \text{ вх}} > c_{2 \text{ вх}} > c_{3 \text{ вх}}$. В зависимости от соотношения $c_{2 \text{ вх}}$ с $c^* = (c_{1 \text{ вх}} + c_{2 \text{ вх}} + c_{3 \text{ вх}})/3$ множество $c_{\text{вх}} + Q_\varepsilon$ может пересекаться с M_ε еще при четырех различных ε . Именно: если $c_{2 \text{ вх}} < c^*$, что соответствует случаю, изображенному на рис. 6.2, 6.3, то $(c_{\text{вх}} + Q_\varepsilon) \cap M_\varepsilon \neq \emptyset$ для $\varepsilon = (1, -1, -1)$ (рис. 6.2, е)

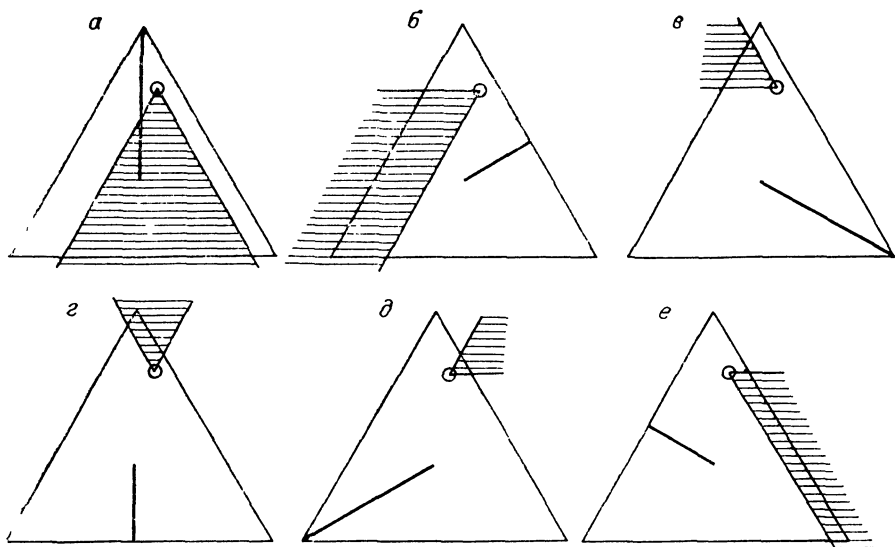


Рис. 6.3. Множества $c_{vx} + Q_e$ (горизонтальная штриховка) и отсеки M_e (выделенные отрезки) для сигнатур: $a - (1, 0, -1)$, $b - (0, 1, -1)$, $c - (-1, 1, 0)$, $d - (-1, 0, 1)$, $e - (1, -1, 1)$.

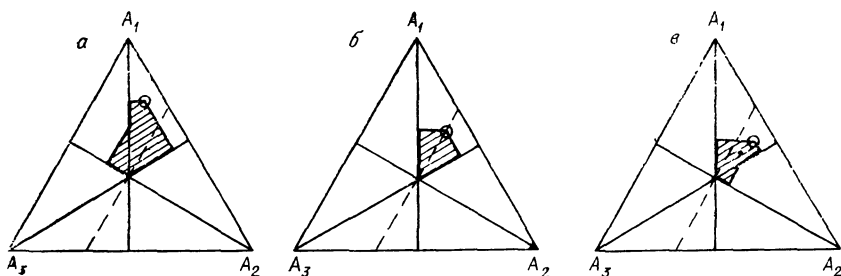


Рис. 6.4. Множества возможных стационарных состояний M^0 для гомогенного реактора идеального смешения (заштрихованы): $a - c_{2vx} < c^*$, $b - c_{2vx} = c^*$, $c - c_{2vx} > c^*$; штриховая линия задается равенством $c_2 = c^*$ ($c_{1vx} > c_{2vx} > c_{3vx}$).

и $\varepsilon = (1, 0, -1)$ (рис. 6.3, a); если $c_{2vx} > c^*$, то $(c_{vx} + Q_e) \cap M_e \neq \emptyset$ для $\varepsilon = (-1, 1, -1)$ и $\varepsilon = (0, 1, -1)$. Наконец, если $c_{2vx} = c^*$, то $(c_{vx} + Q_e) \cap M_e = \emptyset$ для всех ε , кроме указанного выше $\varepsilon = (1, 1, -1)$. Области возможных стационарных состояний в трех описанных случаях показаны на рис. 6.4, $a-c$. Эти области открыты и не всегда выпуклы (рис. 6.4, a, c). Входящий состав c_{vx} на всех рисунках выделен кружком.

Уравнения (6.3) внешне совпадают с уравнениями для закрытой системы. Отличие состоит в том, что для закрытой системы условие равновесия стадии со стехиометрическим вектором γ есть $\sum_i \gamma_i \mu_x^i = (\gamma, \mu_x) = 0$ — вектор γ ортогонален вектору химических по-

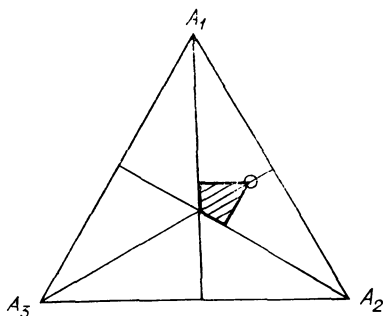


Рис. 6.5. Множество возможных стационарных состояний M^0 для гомогенного реактора идеального смешения (заштриховано) в случае $c_{1\text{вх}} = c_{2\text{вх}} > c_{3\text{вх}}$.

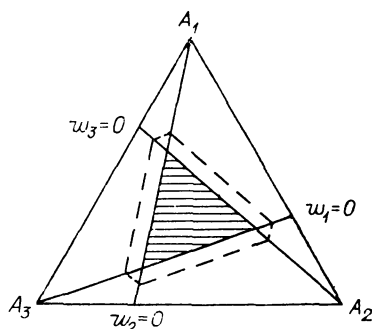


Рис. 6.6. Множество возможных стационарных состояний M^0 для разбалансированной системы (заштриховано); штриховая линия — уровень функции, аналогичной функции Ляпунова.

тенциалов. Для уравнений (6.3) условие равенства нулю скорости стадии имеет вид $(\gamma^2, \mu_{x2}) = \delta$, где γ^2 — вектор стехиометрических коэффициентов веществ из рассматриваемой фазы, μ_{x2} — вектор химических потенциалов этих веществ, а константа δ определяется концентрациями веществ первой фазы, состав которой фиксирован. Наличие констант δ в правых частях условий равновесия приводит, как правило, к «разбалансированности» системы — отсутствию у нее точки детального равновесия.

Рассмотрим для примера систему трех веществ A_1, A_2, A_3 и трех стадий $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3 \rightleftharpoons A_1$. Здесь, однако, указаны только вещества, принадлежащие второй фазе; предполагается, что по крайней мере в одной стадии участвует также и вещество первой фазы и условия равновесия «разбалансированы»: $w_1 = 0$, если $c_2 = 2c_1$; $w_2 = 0$, если $c_3 = 2c_2$; $w_3 = 0$, если $c_1 = 2c_3$. Для этого достаточно, чтобы вещества первой фазы участвовали только в одной стадии — пусть, например, в третьей. Предполагая систему идеальной, запишем $\mu_{x2}^i = RT \ln c_i + F_i(T)$. При данном значении T из условия равновесия первой стадии получим $F_1 - F_2 = RT \ln 2$, а второй — $F_2 - F_3 = RT \ln 2$. Условие равенства нулю скорости третьей стадии $c_3 = 2c_1$ с учетом соотношений между F_1, F_2, F_3 есть $\mu_{x2}^1 - \mu_{x2}^2 = -3RT \ln 2$: $(\gamma_3^2, \mu_{x2}) = \delta = 3RT \ln 2$. Линии в балансном треугольнике D , на которых скорости стадий равны нулю, теперь уже не пересекаются в одной точке и появляется ЛРЦ-множество M_0 (6.27) с пустой внутренностью (рис. 6.6). Любая точка этого множества может быть стационарной при соответствующем соотношении скоростей реакций.

Множество P^0 для рассматриваемой системы совпадает с $\bar{M}^0$. Один из способов показать это состоит в построении функции G , равной нулю на $\bar{M}^0$, положительной вне его и монотонно уменьшающейся вдоль любого решения (6.3) вне $\bar{M}^0$. Построим сначала линии уровня этой функции, после чего определим ее значения.

Пусть M^0 — произвольный треугольник на плоскости, точка c лежит на плоскости вне M^0 . По точке c и треугольнику M^0 единственным способом строится выпуклый шестиугольник U , удовлетворяющий таким условиям: стороны U параллельны сторонам M^0 , точка c лежит на границе U , вершины U лежат на продолжениях сторон M^0 . Надеюсь, что читатель получит удовольствие, доказывая это элементарное геометрическое утверждение.

Для изучаемой системы ЛРЩ-множество M^0 — треугольник. По произвольной точке балансного треугольника $c \in D \setminus M^0$ и $\bar{M}^0$ построим соответствующий шестиугольник U . Его граница — линия уровня искомой функции, задаваемая уравнением $G = G(c)$. Значение G можно определить, например, как расстояние от вершины U до ближайшей к ней вершины $\bar{M}^0$. В рассматриваемой ситуации неважно, какая вершина $\bar{M}^0$ для этого выбрана, так как $\bar{M}_0$ — равнобедренный треугольник. В противном случае нужно было бы брать вершины, лежащие на продолжении одной стороны $\bar{M}^0$. Вне $\bar{M}^0$ в D функция G убывает вдоль решений (6.3). Это следует из того, что для любой линии уровня $S_g = \{c | G(c) = g > 0\}$ и всякой сигнатуры ε (как двузначной, так и трехзначной), если $c \in S_g \cap M_\varepsilon$, то для любого $c' \in (c + Q_\varepsilon) \cap M_\varepsilon$, $c' \neq c$ справедливо неравенство $G(c') < g$ — точка c' лежит внутри области $U_g = \{c | G(c) < g\}$. Как легко видеть, в каждой точке $c \in S_g \cap M_\varepsilon$ конус Q_ε «смотрит» строго внутрь области U_g для трехзначных сигнатур ε .

Не следует недооценивать вычислительных трудностей, возникающих при поиске оценок для систем высокой размерности. Построение ЛРЩ-множества требует исследования большого числа систем линейных неравенств относительно химических потенциалов.



ПРИЛОЖЕНИЕ. КИНЕТИКА ОТБОРА

II. 1. ДЕМОН ДАРВИНА



Хорошо известен демон Максвелла. Он придуман для мысленного эксперимента, состоящего в том, что демон пропускает из одного сосуда с газом в другой только быстрые молекулы, а обратно — только медленные. Тем самым этот демон понижает энтропию, не совершая сколько-нибудь заметной работы. Известна и разгадка этого парадокса — при наличии демона газ уже не образует изолированную систему. Если энтропия газа понижается, то энтропия демона должна возрастать, а энтропия системы «газ + демон», по крайней мере, не уменьшаться. Трудно вычислить энтропию демона, но если заменить его на какое-либо механическое устройство, то подсчет станет возможным. Прекрасный пример такого подсчета дал в своих лекциях Р. Фейнман [1], заменив демона прозаическим храповиком с собачкой. Оказалось, что суммарная энтропия в этом случае действительно растет, как ей и положено.

А. Азимову [2] принадлежит образный термин «демон Дарвина» для описания роли естественного отбора в эволюции живых организмов. Аналогия демона Максвелла и демона Дарвина состоит в следующем. Ошибки при передаче наследственной информации неизбежны. Большинство таких ошибок ведет к ухудшению. Если бы не было отбора, то беспорядок, возникающий в результате мутаций, все возрастал бы от поколения к поколению. Этот процесс, кстати, можно описать как повышение статистической энтропии. Естественный отбор является тем демоном, который отбирает одни варианты, отбрасывает другие и в целом не дает статистической энтропии чрезмерно возрастать.

Цель этого приложения — изложить основные математические результаты о динамике естественного отбора. Автор полагает, что динамика отбора может рассматриваться как ветвь неравновесной термодинамики. Основная черта живого — размножение, производство себе подобных, поэтому одним из средств понять динамику отбора является изучение кинетики больших автокаталитических систем, которое и предпринято ниже.

Многие идеи в следующем изложении принадлежат Дж. Б. С. Холдейну [3, 4]. Позднее они неоднократно переоткрывались [5, 6]. Значительная часть приводимых результатов впервые опубликована в работе [7]. Ряд важных случаев с большим числом экологических примеров независимо разобран в монографии

Ф. Н. Семевского и С. М. Семенова [8] (см. также [9—11]). Своим интересом к этим задачам автор обязан В. А. Охонину.

Начиная с раздела П.3 изложение становится более математизированным, чем в основном тексте книги, однако большинство необходимых сведений все же не выходит за рамки глав 1 и 5 книги Л. В. Канторовича и Г. П. Акилова [12].

П.2. НАСЛЕДУЕМЫЕ ПЕРЕМЕННЫЕ

Ясное и однозначное понимание важнейшего для биологии явления наследования пока не достигнуто, несмотря на значительные успехи. Несколько упрощая, можно сформулировать ядро наиболее узкой из распространенных точек зрения следующим образом. Существуют дискретные единицы наследственной информации, однозначно связанные со своими материальными носителями — генами. Гены отождествляются с определенными участками нуклеиновых кислот. За редким исключением гены передаются от родителей потомкам без изменений. Все остальное не наследуется.

Такое или близкое понимание наследования упускает из виду многие свойства, которые в естественных условиях передаются по наследству и соответственно подвержены действию отбора, хотя генетически не предопределены. Проще всего привести пример из области этологии — передаваемые от поколения к поколению формы поведения могут и не быть «зафиксированными в генах». Есть и более интригующие примеры биологического характера [13, 14], связанные отчасти с известной дискуссией о наследовании приобретенных признаков. Дальнейшее не имеет никакого отношения к этой дискуссии. Естественный отбор действует на свойства, которые, мало изменяясь, передаются от особи к особи, от поколения к поколению, независимо от механизма передачи. Наша цель — изучение отбора, поэтому далее принята очень широкая трактовка наследования.

Попытаемся определить наследование с помощью соображений о характерных временах. Сначала договоримся толковать понятие «свойство особи» достаточно широко, чтобы можно было говорить, например, о свойстве «иметь в хромосомах такой-то ген» или «иметь возможность родить ребенка с данным признаком в фенотипе». Естественно, предполагается, что наличие или отсутствие любого свойства допускает в принципе экспериментальную проверку. Пусть τ — некоторый масштаб времени. Наиболее интересен тот случай, когда τ значительно превосходит время жизни особи или, слабее, время достижения репродуктивного возраста — впрочем, обычно это величины одного порядка. Будем считать *свойство наследуемым*, если из отсутствия обладающих им особей в начальный момент времени в изолированной популяции следует, что за время $\leq \tau$ такие особи и не появятся с вероятностью, близкой к 1.

Прежде чем обсуждать содержательный смысл этого определе-

ния, подчеркнем, что оно во многом неформально, как и большинство определений в естественных науках. Наивно было бы полагать, что такую науку, как биология, можно изложить на формальном языке, давая определения той степени однозначности, которая принята в математике. Самое слабое место в приведенном определении — неясность термина «изолированная». Тут есть близкая аналогия с такой хорошо разработанной и в высшей степени формализованной наукой, как механика Ньютона. Если при выборе систем отсчета, в которых справедливы законы механики, не обращаться к конкретным физическим телам, например к неподвижным звездам, как, по сути, делал Ньютон, и пытаться тем не менее дать конструктивный критерий выбора таких систем, то обязательно возникают сложности, вызванные отсутствием критерия изолированности. Все определения инерциальных систем отсчета [15—17] связаны в конечном итоге с тем, что в них если воздействием на данное тело других тел можно пренебречь, то тело движется равномерно и прямолинейно. Использование внешне более точных формулировок типа: «если сумма действующих сил равна нулю, то...» — логически не вполне оправдано, так как сила определяется через ускорение, измеренное в инерциальной системе отсчета. Возможность пренебречь воздействием других тел на движение данного — изолированность невозможно установить, если не знать законов взаимодействия. Но, строго говоря, выяснить эти законы можно, только имея в своем распоряжении инерциальные системы отсчета, в которых ускорение обусловлено взаимодействием. Налицо порочный круг: чтобы установить законы взаимодействия, необходимо иметь критерии инерциальности системы отсчета, а для получения таких критериев нужно знать законы взаимодействия. Однако этот порочный круг не мешал механике успешно развиваться. Дело в том, что во многих отношениях уже система отсчета, связанная с Землей, достаточно инерциальна, система, связанная с Солнцем, — тем более. Воспользовавшись этим, можно было изучать законы механики уже в системе отсчета Земли, вводя при необходимости поправки на неинерциальность. Механика демонстрирует нам метод борьбы с подобными формальными неувязками в определении изолированности — метод последовательных приближений.

В рассматриваемом определении наследования изолированность в конечном итоге означает, что материальные носители свойства не могут проникнуть извне. Что это за носители и какими они могут быть — на этот вопрос не существует общего ответа. Детально изучая механизм осуществления интересующего нас свойства, с одной стороны, и накапливая знания о возможных носителях наследуемых свойств — с другой, мы будем приближаться к пониманию того, какие системы при изучении данного свойства можно считать изолированными, изолированность каких сомнительна, а какие заведомо не изолированы. Подчеркнем, что для многих наследуемых свойств следует различать само свойство и его явное внешнее проявление: бактерионосительство и болезнь, наличие гена и его фенотипическое проявление и др.

Введенное определение наследуемого свойства негативно и состоит в отрицании возможности его «самозарождения». Именно «не-самозарождаемость» — основное отличие наследуемых свойств от не-наследуемых. Заметим, что сформулированному определению удовлетворяет, например, свойство человека «быть больным гриппом». Так, если создать популяцию здоровых людей, изолированную от всех носителей вирусов гриппа барьером, непроницаемым для вируса, то никто из этих людей гриппом не заболевает, вирус самозародиться не может (напомним, что рассматриваются процессы, длительность которых ограничена сверху временем τ , а невозможность события означает малую вероятность его реализации за это время).

Можно было бы избавиться от подобных инфекционных примеров наследования, потребовав дополнительно, например, чтобы из наличия у особи наследуемого свойства вытекало его наличие по крайней мере у одного из ее родителей, с очевидным перепосом этого требования и на случай бесполого размножения (напомним, что «свойства» трактуются очень широко). Однако подобное требование прямого наследования слишком ограничительно. Оно исключает, например, передачу наследственной информации с помощью плазмид [18], так как перенос плазмиды от клетки к клетке может происходить не только при делении от родительской клетки к дочерним, но и при конъюгации — см. [18].

Перенос плазмиды с помощью конъюгации напоминает передачу инфекции, заражение. Трудно придумать разумное общее определение наследуемости, которое бы включало передачу наследственной информации с помощью плазмид, но исключало бы из числа наследуемых свойств «быть больным инфекционным заболеванием». Да и не нужно, а этот факт следует принять к сведению.

Итак, если подходить к появлению наследования феноменологически, то получаем несколько увеличенный список наследуемых свойств. Если же подходить к наследованию со стороны материальных носителей наследственной информации, то возникает риск излишне сузить этот список, исключив те свойства, для которых материальный носитель наследственной информации еще не описан, а также такие явления, как наследование культуры.

Можно представить, что особи характеризуются набором значений ряда переменных. Те переменные, для которых свойство «значение переменной принадлежит данному множеству» наследуется, будем называть наследуемыми переменными. Обычно рассматриваются не все множества значений переменных, а некоторые их классы, чаще всего — измеримые и замкнутые множества. Примером наследуемой переменной может служить последовательность нуклеотидов в молекуле нуклеиновой кислоты, рассматриваемая как слово в конечном алфавите. Ввиду большой длины этого слова может оказаться полезным приближение, в котором оно считается бесконечным. При большой частоте кроссинговеров молекулы ДНК уже не являются с достаточной точностью наследуемыми, и их место занимают супергены — участки, с малой вероятностью разрывающиеся при кроссинговерах и содержащие часто несколько генов.

Простейший класс моделей, для которых можно выделить наследуемые переменные, строится так. Предполагается, что все наследуемое не особенно существенно. Точнее, предполагается, что на интересующих нас временах по ненаследуемым свойствам устанавливается равновесие или (шире) перемешивание — так, чтобы можно было производить усреднение, исключая ненаследуемые свойства из уравнений. Для конкретных ситуаций это, несомненно, нуждается в обосновании.

Здесь мы запишем уравнения динамики распределения по значениям наследуемых переменных, стремясь выделить простейшую ситуацию, доступную для анализа.

Пусть задано одно пространство значений наследуемых переменных X . Предположим, что X — метрическое пространство с метрикой ρ , без изолированных точек и компактное. Компактность важна для всех содержательных результатов и, кроме того, естественна, так как в реальности существует конечный набор значений наследуемых переменных, а компактность тесно связана с существованием конечных ε -сетей для любого $\varepsilon > 0$, т. е. возможностью аппроксимации X конечным множеством. Можно ослабить условие компактности, заменив его, например, счетной компактностью. Заметим, что X не обязательно является многообразием. Интересен и тот случай, когда X вполне несвязно, например, является пространством бесконечных слов в топологии прямого произведения: близкие слова — те, которые имеют отличия только в далеких символах — буквах.

Точки фазового пространства — меры, согласованные с топологией, т. е. меры Радона. Каждая такая мера определяется как непрерывный линейный функционал на пространстве $C(X)$ непрерывных функций на X . Значение функционала, соответствующего мере μ , на функции f обозначим $\int_X f(x) d\mu(x)$. Каждой мере μ сопостав-

ляется ее носитель $\text{supp } \mu$ — наименьшее замкнутое подмножество X , обладающее тем свойством, что $\int_X f(x) d\mu(x) = 0$, если $f(x) = 0$

на $\text{supp } \mu$. Нас будут интересовать только неотрицательные меры $\mu \geq 0$. Пространство мер обозначается $M(X)$, неотрицательных мер — $M_+(X)$. В реальной ситуации полная численность, биомасса либо другая экстенсивная величина ограничена сверху — существует такое $N > 0$, что для всех имеющих смысл распределений μ будет $\int_X d\mu(x) \leq N$. Множество всех таких неотрицательных мер обозначим $M_N(X)$. Если $Y \subset X$, то обозначим $M_N(Y)$ совокупность тех мер μ из $M_N(X)$, для которых $\text{supp } \mu \subset Y$. Естественное фазовое пространство — $M_N(X)$ при некотором достаточно большом N . По заданному распределению μ и значению абиотических факторов $s \in S$ каждому $x \in X$ сопоставляется коэффициент размножения $k_\mu(x)$.

Эта функция непрерывна на X . Пространство S далее не конкретизируется, предполагается только его компактность. На пространстве мер выбирается слабая или, в терминологии Бурбаки, широкая топология. В слабой топологии $\mu_i \rightarrow \mu$, если для любой непрерывной функции f имеет место сходимость

$$\int_X f(x) d\mu_i(x) \rightarrow \int_X f(x) d\mu(x).$$

Далее постоянно используется то, что $M_N(X)$ компактно в слабой топологии.

Отображение K , ставящее в соответствие паре μ , s непрерывную функцию $k_{\mu s}(x) \in C(X)$, предполагается непрерывным по совокупности аргументов. Предположим сначала, что $s = \text{const}$, и запишем простейшее уравнение с последованием

$$\dot{\mu} = K(\mu)\mu. \quad (\text{П.1})$$

Относительно K предполагается, что при $\int_X d\mu(x) = N$ выполнено

неравенство $\int_X K(x) d\mu(x) < 0$, поэтому множество $M_N(X)$ положи-

тельно инвариантно относительно (П.1): начавшись в нем, траектории из него на положительных временах не выходят. Оставим в стороне тривиальные в данном случае теоремы существования и единственности решения $\mu(t) \in M_N(X)$ задачи Коши для (П.1) на полуоси $[0, \infty)$ при $\mu(0) \in M_N(X)$.

Наиболее примечательное свойство выписанных уравнений состоит в том, что согласно им носитель меры μ со временем не увеличивается и сохраняется. Этот своеобразный закон сохранения совместно с другими свойствами (П.1) приводит к тому, что носители предельных при $t \rightarrow \infty$ распределений весьма бедны.

Из возможных вопросов о динамике распределений на больших временах наиболее важным кажется вопрос об ω -предельных распределениях. Пусть $\mu(t)$ — решение (П.1) с начальными условиями $\mu(0) = \mu_0 \in M_N(X)$. Мера μ^* называется ω -предельной для этого решения, если существует такая последовательность $t_i \rightarrow \infty$, что $\mu(t_i) \rightarrow \mu^*$. Совокупность всех ω -предельных мер для данных начальных условий обозначим $\omega(\mu_0)$.

Теорема П.1. Пусть $\mu_0 \in M_N(x)$, $\mu^* \in \omega(\mu_0)$. Тогда в замкнутом выпуклом компактном множестве функций со $K(M_N(\text{supp } \mu_0))$ найдется такая функция f , что $f(x) \leq 0$ при $x \in \text{supp } \mu_0$ и $f(x) = 0$ при $x \in \text{supp } \mu^*$.

Здесь supp обозначает замкнутую выпуклую оболочку, а $K(M_N(\text{supp } \mu_0))$ — совокупность всех коэффициентов разложения, соответствующих мерам из $M_N(X)$ с носителями — подмножествами $\text{supp } \mu_0$.

Согласно теореме П.1 для любого $\mu^* \in \omega(\mu_0)$ найдется такая функция $f \in \text{co } K(M_N(\text{supp } \mu_0))$, что точки носителя предельного распределения являются точками максимума f на носителе начального распределения. Строится эта функция f так. Пусть $\mu(t)$ — ре-

шение с начальными условиями $\mu(0) = \mu_0$, $t_i \rightarrow \infty$, $\mu(t_i) \rightarrow \mu^*$. Рассмотрим последовательность средних коэффициентов размножения на отрезках $[0, t_i]$:

$$k_i = \frac{1}{t_i} \int_0^{t_i} K(\mu(t)) dt. \quad (\text{П.2})$$

Из нее можно выделить сходящуюся подпоследовательность, так как все ее элементы лежат в компактном множестве $\text{co } K(M_N(\text{supp } \mu_0))$. Можно выбрать в качестве f предел любой такой последовательности. Таким образом, f — один из средних коэффициентов размножения на полуоси $[0, \infty)$. Подчеркнем, что средний коэффициент размножения в системах вида (П.1) не всегда единствен.

Докажем, что $f(x) \leq 0$ при $x \in \text{supp } \mu_0$ и $f(x) = 0$ при $x \in \text{supp } \mu^*$. Заметим, что

$$\mu(t) = \mu_0 \exp \int_0^t K(\mu(\tau)) d\tau. \quad (\text{П.3})$$

Пусть последовательность (П.2) сходится к f : $k_i \rightarrow f$. При этом $\mu_0 \exp(t_i k_i) \rightarrow \mu^*$. Предположим, что $f(x) = a > 0$ при некотором $x \in \text{supp } \mu_0$. Тогда существует такое $\varepsilon > 0$, что $f(y) \geq a/2$ при $\rho(x, y) > \varepsilon$. Поэтому, начиная с некоторого i_0 , при $i > i_0$, $\rho(x, y) < \varepsilon$ выполнено $k_i(y) \geq a/3$ и $\exp(t_i k_i) \geq \exp(t_i a/3)$. Это противоречит существованию предела $\lim \mu_0 \exp(t_i k_i)$. Таким образом, $f(x) \leq 0$, если $x \in \text{supp } \mu_0$. Предположим теперь, что $x \in \text{supp } \mu^*$, $f(x) < 0$. Тогда аналогично в некоторой открытой окрестности x коэффициент $\exp(t_i k_i)$ равномерно стремится к нулю и, следовательно, эта окрестность лежит вне $\text{supp } \mu^*$. Полученное противоречие заканчивает доказательство теоремы.

Доказанная простая теорема — экстремальный принцип — является основным инструментом для изучения поведения решений (П.1) при $t \rightarrow \infty$. Интересная особенность: полученный экстремальный принцип относится только к носителям предельных распределений и характеризует их независимо от того, каковы значения меры; носитель и значения как бы отделяются друг от друга. Динамика значений при фиксированном носителе — это, например, обычная динамика численностей. Отличие носителя предельной при $t \rightarrow \infty$ меры от носителя начального распределения — это и есть отбор, прореживание начального разнообразия. Поэтому известная «теорема Фишера о естественном отборе» (см. [20, 21]) не есть, собственно, теорема об отборе, а относится именно к динамике значений, в данном случае — генных частот.

Доказанный экстремальный принцип дает критерий того, может ли совокупность точек из X быть носителем предельного распределения при заданном начальном. Носители предельных распределений μ^* определяются как подмножества множеств нулевых максимумов функций из выпуклого компактного множества $\text{co } K(M_N(\text{supp } \mu_0))$ на носителе начального распределения. Однако любое замкнутое под-

множество X может быть множеством точек максимума непрерывной функции. Поэтому не вполне ясно, насколько велико может быть предельное при $t \rightarrow \infty$ разнообразие. Легко привести примеры, когда оно не убывает. Простейшие из них: $K(\mu) \equiv 0$ либо $K(\mu) \equiv 1$ — $-\int_X d\mu(x)$. Можно придумать и более сложные примеры, но, как бу-

дет показано далее, цена таким примерам невелика — все они нетипичны в весьма сильном точном смысле.

Интересен также вопрос о том, каким может быть объединение носителей всех ω -предельных распределений, соответствующих данному начальному. Пусть $\mu_0 \in M_N(X)$. Обозначим

$$B(\mu_0) = \bigcup_{\mu \in \omega(\mu_0)} \text{supp } \mu. \quad (\text{П.4})$$

Точка $x \in B(\mu_0)$ тогда и только тогда, когда x принадлежит носителю какого-нибудь ω -предельного распределения из $\omega(\mu_0)$. Если $P \subset C(X)$ — замкнутое множество непрерывных функций, то обозначим

$$[P] = \left\{ \sup_{\varphi \in M} \{\varphi(x)\} \mid M \text{ — компактное подмножество } P \right\}. \quad (\text{П.5})$$

Множество $[P]$ состоит из функций $f_M(x) = \sup_{\varphi \in M} \varphi(x)$, где M пробегает все компактные подмножества P . Все функции из $[P]$ непрерывны. Если P компактно, то $[P]$ также компактно. Если P выпукло, то $[P]$ тоже выпукло.

Теорема П.2. Пусть $\mu_0 \in M_N(X)$. Тогда в выпуклом компактном множестве функций $\{\text{co } K(M_N(\text{supp } \mu_0))\}$ найдется такая функция f , что $f(x) \leq 0$ при $x \in \text{supp } \mu_0$ и $f(x) = 0$ при $x \in B(\mu_0)$.

Функция f в теореме П.2 строится так [8]:

$$f(x) = \lim_{t \rightarrow \infty} \sup_{t \geq T} \frac{1}{t} \int_0^t K(\mu(\tau))(x) d\tau, \quad (\text{П.6})$$

где $\mu(t)$ — решение (П.1), $\mu(0) = \mu_0$, $K(\mu(t'))(x)$ — значение функции $K(\mu(t'))$ в точке x .

П.4. ТИПИЧНЫЕ СВОЙСТВА КОМПАКТНЫХ МНОЖЕСТВ НЕПРЕРЫВНЫХ ФУНКЦИЙ И ТЕОРЕМЫ ОБ ОТБОРЕ

Пусть рассматривается некоторый класс объектов, для конкретности — систем дифференциальных уравнений. Пожалуй, первый вопрос, который можно задать: существуют ли интересные свойства, присущие всем объектам этого класса? Однако часто список таких общих свойств очень беден — в достаточно широких классах встречаются «исключения из многих правил». Чтобы выяснить, действительно ли это редкие исключения, поступают так. Определяют пренебрежимые множества. Если множество систем, не обладающих данным свойством, пренебрежимо, то свойство называют типичным,

говорят, что им обладают «почти все» системы, принадлежащие данному классу, что это свойство выполнено «почти всегда». Типичных свойств, естественно, больше, чем общих, не допускающих исключений, поэтому иногда возникает надежда построить содержательную теорию типичных свойств даже в том случае, когда теория общих свойств бедна. Что означает «почти всегда» и «почти все», нуждается, конечно, в строгом определении, и выбор между различными вариантами этих определений далеко не всегда однозначен, а утверждения, типичные в одном смысле, могут быть редкими, исключительными в другом. Это, однако, не мешает теории типичных свойств занимать почетное положение в динамике [22—25], дифференциальной топологии (см., например, [26]) и в других областях математики. В частности, на соображениях типичности построена теория особенностей дифференцируемых отображений (катастроф) [27—29]. Подчеркнем, что в подходе, основанном на типичности, исключительные объекты не описываются (это может оказаться сверхсложной задачей), утверждается только бедность их множества.

Используя теорему П.1, мы покажем, что в типичном случае разноеобразие, представленное в отдельном предельном при $t \rightarrow \infty$ распределении, существенно меньше, чем все X . Будет также сделана попытка количественно оценить эффективность отбора. В частности, нас будет интересовать вопрос о соотношении носителя одного ω -предельного распределения и объединения всех носителей ω -предельных распределений, соответствующих данному начальному.

Что же касается неоднозначного выбора определения типичности, то доказываемые утверждения будут типичны в очень сильном смысле, покрывающем, как кажется автору, различные возможные требования интуиции.

Определения типичности проводятся, как правило, следующим образом. Определяют семейство пренебрежимых подмножеств топологического пространства Q , удовлетворяющее условиям: любое подмножество пренебрежимого множества пренебрежимо; объединение счетного семейства пренебрежимых множеств пренебрежимо; никакое непустое открытое множество не является пренебрежимым. Типичным в Q называется свойство, которым обладают все элементы, кроме, может быть, элементов некоторого пренебрежимого множества из данного семейства.

В приложениях используют в основном два способа определения пренебрежимости и соответственно типичности. Согласно одному из них пренебрежимы множества первой категории — объединения счетных семейств пикде не плотных множеств, согласно другому — множества меры 0. Область применимости этих подходов разная: первый можно использовать для любых топологических пространств, обладающих свойством Бэра (ни одно непустое открытое множество не является множеством первой категории), второй — для пространств с мерой (причем мера никакого открытого множества не должна обращаться в 0). На деле подход, связанный с мерой, употребляют по большей части для конечномерных евклидовых пространств — в бесконечномерном случае выбор соответствующей меры

и семейства пренебрежимых множеств неоднозначен, и кажется естественным использовать типичность в смысле категории. Заметим, однако, что на отрезке прямой множество полной меры Лебега может иметь первую категорию и, таким образом, быть пренебрежимым в смысле категории. Хорошее и доступное изложение вопросов о соотношении меры и категории дапо в книге [30].

В связи с расхождением между различными видами типичности полезно использовать как можно более сильные определения типичности — как можно меньше пренебрежимых множеств.

Пусть Q — банахово или, шире, бэровское отдельное пространство. Назовем множество $Y \subset P$ *вполне пренебрежимым*, если для любого компактного пространства S множество тех непрерывных отображений $F: S \rightarrow Q$, для которых

$$F(S) \cap Y \neq \emptyset, \quad (\Pi.7)$$

есть множество первой категории в пространстве непрерывных отображений $S \rightarrow Q$, наделенном топологией равномерной сходимости. Свойство полной пренебрежимости можно пояснить так: Y не пересекается почти ни с каким компактом — любое такое пересечение можно устранить малым шевелением.

В конечномерных евклидовых пространствах вполне пренебрежимо только пустое множество. В бесконечномерных банаховых пространствах вполне пренебрежимых множеств больше. Таковыми являются, например, компактные множества, замкнутые подпространства бесконечной коразмерности, а также суммы компактов с такими подпространствами. Отсюда следует, в частности, апалитическая пренебрежимость компактных множеств [31].

Далее, если не оговорено противное, *типичными* называются свойства, которыми обладают все элементы рассматриваемого пространства, за исключением точек какого-нибудь вполне пренебрежимого множества.

Пусть X — компактное метрическое пространство без изолированных точек, $C(X)$ — пространство непрерывных функций на X , P — компактное метрическое пространство, Q — банахово пространство непрерывных отображений $P \rightarrow C(X)$ в топологии равномерной сходимости. Если $f \in C(X)$, то $\|f\| = \max_{x \in X} |f(x)|$, если $K \in Q$, то

$$\|K\| = \max_{y \in P} \|K(y)\| = \max_{y \in P, x \in X} |K(y)(x)|,$$

где $K(y)(x)$ — значение функции $K(y)$ в точке $x \in X$.

Нас будут интересовать такие вопросы:

каковы типичные в Q свойства множеств нулей на X функций из $\overline{\text{co}} K(P)$ и $[\overline{\text{co}} K(P)]$?

каковы типичные в Q свойства множеств точек максимума на X функций из $\overline{\text{co}} K(P)$ и $[\overline{\text{co}} K(P)]$?

Теорема II.3 [7]. *Типичным является следующее свойство отображений K : множество нулей любой функции $f \in \overline{\text{co}} K(P)$ нигде не плотно в X .*

Теорема П.3'. Типичным является следующее свойство отображений K : множество нулей любой функции $f \in [\overline{\text{co}} K(P)]$ нигде не плотно в X .

Для любой непрерывной на X функции f обозначим $\arg \max f$ множество точек глобального максимума f на X — тех точек, где f принимает максимальное значение.

Теорема П.4 [7]. Для любой последовательности чисел $\varepsilon_n > 0$, $\varepsilon_n \rightarrow 0$, типичным является следующее свойство отображений K : для всякого $\delta > 0$ существует такое натуральное n , что, какова бы ни была функция $f \in \overline{\text{co}} K(P)$, найдется конечное подмножество $\{x_1, \dots, x_n\} \subset X$, для которого

$$\text{dist}(\arg \max f, \{x_1, \dots, x_n\}) < \delta \varepsilon_n, \quad (\text{П.8})$$

здесь dist — расстояние Хаусдорфа между множествами:

$$\text{dist}(R, P) = \max \left\{ \sup_{x \in P} \inf_{y \in R} \rho(x, y), \sup_{y \in R} \inf_{x \in P} \rho(x, y) \right\}.$$

Аналогичная теорема верна и для $[\overline{\text{co}} K(P)]$.

Теорема П.4'. Для любой последовательности чисел $\varepsilon_n > 0$, $\varepsilon_n \rightarrow 0$, типичным является следующее свойство отображений K : для всякого $\delta > 0$ существует такое натуральное n , что, какова бы ни была функция $f \in [\overline{\text{co}} K(P)]$, найдется конечное подмножество $\{x_1, \dots, x_n\} \subset X$, для которого справедливо (П.8).

Теоремы П.3', П.4' сильнее, чем П.3, П.4. Уже для гладких функций на компактных многообразиях верны только теоремы П.3, П.4. Для бесконечно дифференцируемых функций теорема П.4 допускает усиление с заменой «почти копечности» (быстрой аппроксимации копечными множествами) на копечность.

Используем теоремы о типичных свойствах непрерывных функций для изучения системы (П.1). При этом компактное пространство X без изолированных точек будет являться моделью наследуемого разоборазия — пространством значений наследуемых переменных. Компактным пространством P будет служить $M_N(X)$ — множество неотрицательных мер Радона μ на X , для которых $\int_X d\mu(x) \leq N$.

На пространстве мер фиксируется слабая топология сопряженного пространства (в терминологии Бурбаки — широкая топология). Банахово пространство Q — пространство непрерывных отображений $M_N(X) \rightarrow C(X)$ в топологии равномерной сходимости. Особое значение имеет подмножество $Q_N \subset Q$, состоящее из тех $K \in Q$, для которых

$$\int_X K(\mu)(x) d\mu(x) < 0 \quad \text{при} \quad \int_X d\mu(x) = N; \quad (\text{П.9})$$

Q_N — открытое в Q множество.

Далее словосочетание «почти для всех $K \in Q_N$ » означает: «для всех $K \in Q_N$, за исключением вполне пренебрежимого множества».

Теорема П.5. Почти для всех $K \in Q_N$ носитель любого ω -предельного распределения (П.1) $\mu^* \in M_N(X)$ нигде не плотен в X .

Теорема П.5'. Почти для всех $K \in Q_N$ и любого $\mu_0 \in M_N(X)$ объединение носителей всех $\mu^* \in \omega(\mu_0)$ (множество $B(\mu_0)$) нигде не плотно в X .

Теоремы П.5, П.5' следуют из теорем П.3, П.3' соответственно. Используя теоремы П.4, П.4', получаем результаты об отборе из большого начального разнообразия.

Пусть $\varepsilon_n > 0$, $\varepsilon_n \rightarrow 0$, — произвольная последовательность.

Теорема П.6. Почти для всех $K \in Q_N$ при любом $\delta > 0$ существует такое натуральное n , что для произвольных $\mu_0 \in M_N(X)$, $\mu^* \in \omega(\mu_0)$, если $\text{supp } \mu_0 = X$, то найдется конечное множество $\{x_1, \dots, x_n\} \subset X$, отстоящее от $\text{supp } \mu^*$ не более чем на $\delta \varepsilon_n$:

$$\text{dist}(\text{supp } \mu^*, \{x_1, \dots, x_n\}) < \delta \varepsilon_n. \quad (\text{П.10})$$

Теорема П.6'. Почти для всех $K \in Q_N$ при любом $\delta > 0$ существует такое натуральное n , что для произвольного $\mu_0 \in M_N(X)$ если $\text{supp } \mu_0 = X$, то найдется конечное множество $\{x_1, \dots, x_n\}$, отстоящее от $B(\mu_0)$ не более чем на $\delta \varepsilon_n$:

$$\text{dist}(B(\mu_0), \{x_1, \dots, x_n\}) < \delta \varepsilon_n. \quad (\text{П.11})$$

Теоремы П.5', П.6' утверждают бедность множеств $B(\mu_0)$ и выглядят сильнее, чем П.5, П.6. Если X — гладкое многообразие, а коэффициенты разложения — C^2 -гладкие функции x , то теоремы, аналогичные П.5', П.6', уже несправедливы. Пример тому приведен в следующем разделе. Для бесконечно дифференцируемых коэффициентов размножения теорема П.6 допускает усиление с заменой «почти конечности» (быстрой аппроксимации конечными множествами) носителей ω -предельных распределений на их конечность.

Сформулированные теоремы об отборе утверждают бедность разнообразия при $t \rightarrow \infty$. Чаще всего конечно все наследуемое разнообразие, как потенциальное, так и предельное, поэтому к утверждениям теорем о нигде не плотности и «почти конечности» следует относиться с осторожностью. Мы мотивировали компактность рассматриваемого пространства X тем, что X заменяет конечное разнообразие, которое можно представить как достаточно мелкую ε -сеть в X . Так не являются ли теоремы об отборе утверждениями о возможности возврата к достаточно мелкой ε -сети? В таком случае их содержание следовало бы признать тривиальным.

Чтобы разобраться в поставленном вопросе, полезно как-нибудь оценить выживающее при $t \rightarrow \infty$ разнообразие.

П.5. ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОТБОРА: НАСКОЛЬКО ВЕЛИКО ПРЕДЕЛЬНОЕ РАЗНООБРАЗИЕ?

Для оценки эффективности отбора воспользуемся таким соображением: в реальности вряд ли имеет смысл говорить о точном виде коэффициентов $K(\mu)$. На самом деле они определены только с конечной точностью. Подчеркнем, что эта неточность не сводится к ошибкам эксперимента, коэффициенты обычно в принципе точно

неопределимы. Описание реальности с помощью моделей в биологии возможно лишь с конечной ошибкой модели. Поэтому возникает такая точка зрения: реальный смысл имеет не одно отображение, ставящее мере μ в соответствие коэффициент размножения $K(\mu)$, а некоторая область отображений W , некоторая окрестность данного отображения. Иногда подобная точка зрения оказывается более конструктивной. Продемонстрируем это. Напомним, что на множестве отображений $K: M_N(X) \rightarrow C(X)$ зафиксирована топология равномерной сходимости и соответственно $\|K\| = \sup \|K(\mu)\|$, где верхняя грань берется по всем $\mu \in M_N(X)$, а $\|K(\mu)\|$ — максимум на X непрерывной функции $|K(\mu)(x)|$.

Будем искать ответы на два вопроса:

1. Насколько велики носители отдельных ω -предельных распределений, отвечающих начальному разнообразию $\text{supp } \mu_0 = X$?
2. Насколько велико объединение носителей ω -предельных распределений, отвечающих начальному разнообразию $\text{supp } \mu_0 = X$?

В излагаемом подходе одно отображение $K: M_N(X) \rightarrow C(X)$ заменяется областью таких отображений $W \subset Q_N$. В связи с этим поставленные вопросы нуждаются в уточнении: нужно указать, какие величины, связанные с областью W , мы будем оценивать. Для каждого $K \subset Q_N$ определим величины $\mathcal{E}(K)$ — верхнюю грань мощности носителей ω -предельных распределений (П.1) μ^* , соответствующих начальному разнообразию $\text{supp } \mu_0 = X$, и $\Delta(K)$ — верхнюю грань мощности $B(\mu_0)$, объединений носителей мер из $\omega(\mu_0)$, при $\text{supp } \mu_0 = X$:

$$\begin{aligned}\mathcal{E}(K) &= \sup \{ |\text{supp } \mu^*| \mid \mu^* \in \omega(\mu_0), \text{supp } \mu_0 = X \}, \\ \Delta(K) &= \sup \{ |B(\mu_0)| \mid \text{supp } \mu_0 = X \},\end{aligned}\quad (\text{П.12})$$

где $||$ обозначена мощность множества.

Для каждого множества $W \subset Q_N$ положим

$$\mathcal{E}(W) = \min_{K \in W} \mathcal{E}(K), \quad \Delta(W) = \min_{K \in W} \Delta(K).$$

Величины $\mathcal{E}(W)$, $\Delta(W)$ относятся к элементам W с самым бедным предельным разнообразием. Если для одного $K \subset Q_N$ $\mathcal{E}(K)$ и $\Delta(K)$ могут быть бесконечными кардинальными числами, то для любого непустого открытого $W \subset Q_N$ $\mathcal{E}(W)$ и $\Delta(W)$ — конечные числа. Для гладких многообразий X и дважды (или более) дифференцируемых коэффициентов размножения конечность $\Delta(W)$ уже, вообще говоря, не имеет места, но конечность $\mathcal{E}(W)$ сохраняется.

Оценки чисел $\mathcal{E}(W)$, $\Delta(W)$ будем делать сверху. Пусть область W , заменяющая одно отображение K , есть ε -окрестность некоторого $K_0 \subset Q_N$. Вероятно, это наиболее естественный способ задания W — указывается K_0 и величина ошибки $\varepsilon > 0$. Оценка сверху $\mathcal{E}(W)$, $\Delta(W)$ может быть получена с помощью двух последовательностей $\varepsilon_n(K_0) \geq 0$, $\varepsilon_n(K_0) \rightarrow 0$, и $\delta_n(K_0) \geq 0$, $\delta_n(K_0) \rightarrow 0$. Строятся эти последовательности так. Во всякой окрестности K_0 в Q_N найдется такое K , что для некоторого натурального n

$$K(\mu) = f_0 + \psi_1(\mu)f_1 + \dots + \psi_n(\mu)f_n, \quad (\text{П.13})$$

где $f_0, f_1, \dots, f_n \in C(X)$ не зависят от μ , $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$ — непрерывные числовые функции на $M_N(X)$. Для каждого натурального n существует такое $\varepsilon_n(K_0) \geq 0$, что при $\varepsilon > \varepsilon_n(K_0)$ в ε -окрестности K_0 существует K вида (П.13), а при $\varepsilon < \varepsilon_n(K_0)$ — нет. Число $\varepsilon_n(K_0)$ — n -й поперечник компакта $K_0(M_N(X))$. Если $\varepsilon_n(K_0) = 0$, то K_0 имеет вид (П.13).

Для любого $\delta > 0$ и каждого $K_0 \in Q_N$ существует такое конечное множество $B \subset X$, что справедливо неравенство

$$\max_{x \in X} \min_{b \in B} \max_{f \in K_0(M_N(X))} |f(x) - f(b)| < \delta. \quad (\text{П.14})$$

Пусть $\delta_n(K_0) \geq 0$ — такое число, что при $\delta > \delta_n(K_0)$ существует обладающее свойством (П.14) конечное множество B из n элементов, а при $\delta < \delta_n(K_0)$ такого множества не существует. Если $\delta_n(K_0) = 0$, то каждая функция из $K_0(M_N(X))$ принимает не более n значений.

Итак, есть две последовательности, характеризующие данное отображение $K \in Q_N$: $\varepsilon_j(K) \geq \varepsilon_1(K) \geq \dots$; $\delta_1(K) \geq \delta_2(K) \dots$. Первая из них характеризует точность приближения K такими отображениями, образы которых лежат в конечномерных линейных многообразиях. Вторая состоит из чисел, показывающих, насколько точно функции из $K(M_N(X))$ могут быть приближены своими значениями на конечных множествах. С помощью первой последовательности будут получены оценки числа точек в отдельном ω -предельном распределении, с помощью второй — в объединении ω -предельных распределений.

Теорема П.7. Если $W \subset Q$ есть ε -окрестность K_0 и $\varepsilon > \varepsilon_n(K_0)$, то $\mathcal{E}(W) \leq n$.

Теорема П.8. Если $W \subset Q$ есть ε -окрестность K_0 и $\varepsilon > \delta_n(K_0)$, то $\Delta(W) \leq n$.

Доказательство теоремы П.7 основано на следующей лемме. Сопоставим каждому набору из $(n+1)$ -й функции $f_0, f_1, \dots, f_n \in C(X)$ линейное многообразие в $C(X)$ из функций вида $f = f_0 + \alpha_1 f_1 + \dots + \alpha_n f_n$, $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ — числа. В этих линейных многообразиях нас будут интересовать те f , максимальное значение которых — нуль.

Лемма П.1. В $(n+1)$ -й степени $C(X)$ всюду плотно множество таких наборов $f_0, f_1, \dots, f_n$, что любая функция $f = f_0 + \alpha_1 f_1 + \dots + \alpha_n f_n$, максимум которой равен нулю, принимает нулевое значение не более чем в n точках X .

Эта лемма допускает усиления с заменой всюду плотности на типичность в различных смыслах и обобщения на другие пространства функций, в частности на пространства дифференцируемых функций. Ее можно пояснить так. Обычно одна функция имеет одну точку глобального максимума, а соответствующее максимальное значение не равно нулю. В однопараметрическом семействе могут существовать такие функции, которые имеют две точки глобального максимума, причем так, что функции с двумя или более точками максимума есть и во всех достаточно близких семействах. Также может быть неустраимо малым возмущением существование в однопараметрическом семействе функции с нулевым максимумом и т. д.

«Обычно» здесь означает типичность в подходящем точном смысле, но, конечно, более слабую, чем та, которая связана со свойством полной пренебрежимости.

Для доказательства теоремы П.8 надо выбрать такое конечное множество $B \subset X$, что $|B| \leq n$ и справедливо (П.14) с $\delta < \varepsilon$. Далее строится такая функция $h \in C(X)$, что $\|h(x)\| < \varepsilon$ и для любого $x \in X \setminus B$ существует $b \in B$, для которого $h(b) + f(b) > h(x) + f(x)$ при $f \in K(M_N(X))$ (обратите внимание на порядок символов $\max$ и $\min$ в формуле (П.14)). Максимум на X любой функции из $[co(K(M_N(X)) + h)]$ достигается только в точках B , и потому для всех μ_0 с носителем $\text{supp } \mu_0 = X$ будет $B(\mu_0) \subset B$.

Построим пример, показывающий, как может быть малым (состоять из одной точки) носитель каждого ω -предельного распределения $\mu \in \omega(\mu_0)$ ($\text{supp } \mu_0 = X$) при том, что объединение этих носителей не мало.

Пусть X — компактное выпуклое подмножество R^n с непустой внутренностью. Зададим в окрестности X гладкое векторное поле $v(x)$ так, чтобы для некоторого $\varepsilon > 0$ и любого x , принадлежащего границе X , было $x + \varepsilon v(x) \in \text{int } X$. Множество X положительно инвариантно относительно динамической (точнее, полудинамической) системы, заданной уравнениями $\dot{x} = v(x)$: начавшись в X при $t = 0$, решения этой системы не выходят из X и при $t > 0$. Построим на X систему (П.1) так, чтобы ее решения с начальным разнообразием $\text{supp } \mu_0 = X$ превращались при $t \rightarrow \infty$ в узкие пики, движущиеся почти по траекториям системы $\dot{x} = v(x)$. «Почти» означает здесь: сколь угодно точно и точность возрастает при $t \rightarrow \infty$. Для любой меры μ из $M_N(X)$ обозначим:

$$M_0(\mu) = \int_X d\mu(x) \text{ — полная «численность» (масса);}$$

$$M_1(\mu) = \int_X x d\mu(x) \text{ — центр тяжести } \mu, \quad M_1(\mu) \in X;$$

$$M_2(\mu) = \int_X x^2 d\mu(x).$$

Для любого $y \in R^n$ обозначим y^2 скалярный квадрат y : $y^2 = \sum_i y_i y_i = (y, y)$. Запишем (П.1), полагая

$$K(\mu)(x) = -(x - v(M_1(\mu)))^2 M_0(\mu) + C(\mu), \quad (\text{П.15})$$

где $C(\mu)$ — число, зависимость которого от μ выбрана так, чтобы $M_0(\mu)$ изменялось со временем в силу (П.1), (П.15) согласно уравнению Ферхюльста $\dot{M}_0 = (1 - M_0)M_0$:

$$C(\mu) = 1 - M_0(\mu) + M_2(\mu) - 2(M_1(\mu), v(M_1(\mu))) + M_0(\mu)v^2(M_1(\mu)). \quad (\text{П.16})$$

Для любой функции времени $\varphi(t)$ обозначим:

$$\langle \varphi \rangle_t = \frac{1}{t} \int_0^t \varphi(\tau) d\tau. \quad (\text{П.17})$$

Пусть $\mu(t)$ — решение (П.1), $\mu(0) = \mu_0 \in M_N(X)$. Средний коэффициент размытия, соответствующий этому решению, есть

$$\langle K(\mu)(x) \rangle_t = \langle C(\mu) \rangle_t - \langle M_0(\mu) \rangle_t (x - \langle M_0(\mu) v(M_1(\mu)) \rangle_t / \langle M_0(\mu) \rangle_t)^2 - \\ - \langle M_0(\mu) v^2(M_1(\mu)) \rangle_t + \langle M_0(\mu) v(M_1(\mu)) \rangle_t^2 / \langle M_0(\mu) \rangle_t. \quad (\text{П.18})$$

При $t \rightarrow \infty$ будет $M_0 \rightarrow 1$, поэтому для любого $\varepsilon > 0$ существует такое $t(\varepsilon)$, что при $t > t(\varepsilon)$

$$\langle K(\mu)(x) \rangle_t = \langle C(\mu) \rangle_t - (1 + \alpha)(x - \langle v(M_1(\mu)) \rangle_t + \beta)^2 + \gamma, \quad (\text{П.19})$$

где $|\alpha(t)|$, $|\beta(t)|$, $|\gamma(t)| < \varepsilon$. Таким образом, при больших t точка максимума среднего на отрезке $[0, t]$ коэффициента размытия мало отличается от $\langle v(M_1(\mu)) \rangle_t$. Пусть задана мера μ_0 , $\text{supp } \mu_0 = X$. Для любого $\varepsilon > 0$ существует такое $t_0 > 0$, что при $t > t_0$

$$\int_{\|x - \langle v(M_1(\mu)) \rangle_t\| < \varepsilon} d\mu(x) \geq (1 - \varepsilon) \int_X d\mu(x), \quad (\text{П.20})$$

т. е. со временем почти вся мера $\mu(t)$ оказывается сосредоточенной в сколь угодно малой окрестности $\langle v(M_1(\mu)) \rangle_t$. Скорость движения точки $\langle v(M_1(\mu)) \rangle_t$ в логарифмическом времени есть

$$d\langle v(M_1(\mu)) \rangle_t / d \ln t = v(M_1(\mu)) - \langle v(M_1(\mu)) \rangle_t. \quad (\text{П.21})$$

При достаточно больших t в силу (П.20) $\langle v(M_1(\mu)) \rangle_t$ сколь угодно мало отличается от M_1 , поэтому для данного μ_0 ($\text{supp } \mu_0 = X$) и любого $\varepsilon > 0$ существует такое T , что при $t > T$

$$\|d\langle v(M_1(\mu)) \rangle_t / d \ln t - v(\langle v(M_1(\mu)) \rangle_t)\| < \varepsilon. \quad (\text{П.22})$$

Итак, при достаточно больших t центр тяжести $\mu(t)$ движется сколь угодно близко к траекториям системы $\dot{x} = v(x)$. Зависимость его положения от $\tau = \ln t$ есть так называемое ε -движение системы $dx/d\tau = v(x)$ ¹, причем ε может быть выбрано сколь угодно малым для достаточно больших t . Чтобы получить ε -движение с заданным начальным условием $x_0 \in X$, достаточно выбрать μ_0 в виде узкого гауссова пика с плотностью $a \exp -b(x - x_0)^2$ и $M_0 = 1$, $b \gg 1/\varepsilon^2$.

Если заменить $K(\mu)$ (П.15) на $K(\mu) + \delta K_1(\mu)$, предполагая, что для любой меры $\mu \in M_N(X)$ функция $K_1(\mu)$ — дважды непрерывно дифференцируема и все функции из $K_1(M_N(X))$, а также их частные производные первого и второго порядков равномерно ограничены в совокупности, то при достаточно малых δ поведение системы качественно не изменится. Именно: для любых $\varepsilon > 0$, $\mu_0 \in M_N(X)$ ($\text{supp } \mu_0 = X$) существуют такие T , $\delta_0 > 0$, что при $t > T$, $\delta < \delta_0$ движение центра тяжести $\mu(t)$ — решения (П.1) с коэффициентом $K(\mu) + \delta K_1(\mu)$ и $\mu(0) = \mu_0$ — является ε -движением системы $dx/d\tau = v(x)$, $\tau = \ln t$. Чтобы получить ε -движение с заданными начальными условиями x_0 , надо, как и выше, выбрать μ_0 в виде узкого гауссова пика с центром тяжести в x_0 .

¹ ε -движением системы $dx/d\tau = v(x)$ называется функция $\varphi(\tau)$ на полуоси $[0, \infty)$ со значениями в X , обладающая тем свойством, что для любых $T > 0$, $\tau \in [0, 1]$ норма $\|\varphi(\tau + T) - x(\tau, \varphi(T))\| < \varepsilon$, где $x(\tau, y)$ — решение системы с начальным условием $y = x(0, y)$.

Для рассмотренной системы с K вида (П.15) носитель любого ω -предельного распределения состоит из одной точки. Множество $B(\mu_0)$ определяется предельным поведением решений системы $\dot{x} = v(x)$ и может иметь, например, непустую внутренность.

П.6. УРАВНЕНИЯ ОХОНИНА

Пусть X — гладкое многообразие, а коэффициенты размножения — гладкие функции. Предположим также, что носитель начального распределения — все X : $\text{supp } \mu_0 = X$. В этом случае почти всегда через достаточно большое время решение $\mu(t)$ уравнений (П.1) представляет собой совокупность узких пиков, движущихся по многообразию X . Это движение может идти при $t \rightarrow \infty$ к устойчивому распределению с конечным носителем, но возможна и более сложная динамика. Запишем уравнения движения пиков. Подчеркнем, что пики движутся «почти» вдоль решений этих уравнений — так же, как и в предыдущем разделе, скорости движения в логарифмическом времени $\tau = \ln t$ могут несколько отличаться от вычисляемых по правым частям. Впрочем, это отличие стремится к нулю при $t \rightarrow \infty$.

По прошествии достаточно большого времени положения пиков в X с любой наперед заданной точностью обычно являются точками максимума среднего коэффициента размножения $\langle k \rangle_t$. Предполагая невырожденность второго приближения $\langle k \rangle_t(x)$ в точках максимума, запишем для их движения

$$\begin{aligned} \sum_j \varepsilon_{ij} \dot{x}_j^\alpha &= \partial k(\{x^\alpha\}, x) / \partial x_i|_{x=x^\alpha}, \\ \dot{\varepsilon}_{ij}^\alpha &= -\partial^2 k(\{x^\alpha\}, x) / \partial x_i \partial x_j|_{x=x^\alpha}, \end{aligned} \quad (\text{П.23})$$

где $\{x^\alpha\}$ — совокупность точек максимума $\langle k \rangle_t$,

$$\varepsilon_{ij}^\alpha = -t \partial^2 \langle k \rangle_t / \partial x_i \partial x_j|_{x=x^\alpha},$$

$k(\{x^\alpha\}, x)$ — средний за большое время коэффициент размножения для движения на конечном носителе $\{x^\alpha\}$.

Выбор функции $k(\{x^\alpha\}, x)$ пуждается в дополнительном пояснении. Рассмотрим ограничение (П.1) на конечный носитель $\{x^\alpha\}$. В этом случае каждому x^α сопоставляется вещественная переменная — «численность» N_α , и можно записать

$$\mu = \sum_\alpha N_\alpha \delta(x - x^\alpha), \quad \dot{N}_\alpha = K(\mu)(x^\alpha) N_\alpha, \quad (\text{П.24})$$

где $\delta(x - x^\alpha)$ — единичная мера, сосредоточенная в точке x^α (дельта-функция). В уравнениях (П.24) набор $\{x^\alpha\}$ играет роль параметров. Если для данного набора $\{x^\alpha\}$ из любых или почти любых положительных начальных условий решения (П.24) стремятся к единственной устойчивой неподвижной точке с координатами N_α^* , то

$$k(\{x_\alpha\}, x) = K\left(\sum_\alpha N_\alpha^* \delta(x - x^\alpha)\right)(x). \quad (\text{П.25})$$

Аналогично для стремления к устойчивому предельному циклу $N_{\alpha}^*(t)$ периода T

$$k(\{x^{\alpha}\}, x) = \frac{1}{T} \int_0^T K \left(\sum_{\alpha} N_{\alpha}^*(t) \delta(x - x^{\alpha}) \right) (x) dt. \quad (\text{II.26})$$

Для более сложных аттракторов определение $k(\{x^{\alpha}\}, x)$ связано с выбором устойчивой операции инвариантного усреднения.

Пусть при $t \rightarrow \infty$ почти любое решение (II.24) стремится к одной из нескольких устойчивых по линейному приближению неподвижных точек. Номер такой неподвижной точки будем обозначать верхним индексом: N_{α}^i . Для каждого i можно, следуя (II.25), определить $k_i(\{x^{\alpha}\}, x)$, подставляя в эту формулу N_{α}^i вместо N_{α}^* . Соответственно в этом случае существует столько вариантов уравнений (II.23), сколько есть устойчивых неподвижных точек для динамики на конечном носителе (II.24). Каждая из этих систем уравнений описывает динамику движения пиков, складывающуюся в ходе отбора. В окрестностях точек бифуркации (II.24) по параметрам $\{x^{\alpha}\}$ уравнения (II.23) уже, строго говоря, не применимы, и для выяснения того, по какой ветви пойдет решение, следует возвращаться к исходной системе (II.1). Кроме этих бифуркаций на конечном носителе есть еще и другие. К ним относятся появление новых точек максимума $\langle k \rangle_i$ (рождение новых пиков вдали от $\{x^{\alpha}\}$) и вырождение матрицы $\varepsilon_{ij}^{\alpha}$. В последнем случае второе приближение для $\langle k \rangle_i$ вблизи x^{α} уже неприменимо, и надо использовать следующие члены ряда Тейлора. На этом пути получаем описание дивергенции — распада пика на два и более.

Подчеркнем, что в биологической литературе основное внимание уделяется дивергенции, а другие бифуркации, например образование новых пиков вдали от имеющихся из фона малой численности, остаются неосмысленными. Роль фона отмечалась в работах А. А. Ляпунова с сотрудниками [32—34], посвященных численному моделированию эволюции и видообразования.

Учет различных бифуркаций может, вероятно, прояснить некоторые спорные вопросы теории эволюции.

II.7. УБЫВАЮЩИЕ МЕРЫ РАЗНООБРАЗИЯ

Существуют сотни работ, посвященные различным мерам разнообразия. Их краткий обзор дан, например, в книге [35]. Соответственно велико и разнообразие предлагаемых мер. Это объясняется отчасти тем, что критерии выбора здесь весьма приблизительны и неоднозначны. Наиболее популярная мера разнообразия — энтропия. Пусть распределение μ имеет непрерывную плотность относительно некоторой фиксированной меры μ_0 : $\mu = \rho \mu_0$. Тогда энтропия μ относительно μ_0 есть

$$H = \int_X \rho(x) \ln \rho(x) d\mu_0(x) = \int_X \ln \rho(x) d\mu(x).$$

Здесь мы предложим меры разнообразия исходя из очень простого и ясного соображения — в ходе отбора разнообразие наследуемых перемешанных должно почти всегда монотонно уменьшаться. Конечно, энтропия в силу уравнений (П.1) почти всегда стремится к $-\infty$ при $t \rightarrow \infty$ для начального разнообразия X и $\text{supp } \mu_0 = X$. Однако это стремление не обязательно монотонно.

Зафиксируем некоторую меру μ^* , $\text{supp } \mu^* = X$. Ограничимся рассмотрением только тех распределений μ , которые имеют непрерывную плотность относительно μ : $\mu = \rho\mu^*$, $\rho \in C(X)$. В силу (П.1) это свойство сохраняется со временем.

Пусть $\mu_0 = \rho_0\mu^*$, $\mu(t) = \rho(t)\mu^*$ — решение (П.1) с начальными условиями $\mu(0) = \mu_0$, $k(t) = K(\mu(t))$. Тогда

$$d \ln \rho(t)/dt = k(t), \quad \rho(t) = \rho_0 \exp(t\langle k \rangle_t), \quad (\text{П.27})$$

$$\text{где } \langle k \rangle_t = \frac{1}{t} \int_0^t k(\tau) d\tau.$$

Если существует непрерывный линейный функционал l на $C(X)$, отрицательный на всех функциях из $K(M_N(X))$, то функция $l(\ln \rho(t))$ монотонно убывает со временем:

$$dl(\ln \rho(t))/dt = l(k(t)) < 0. \quad (\text{П.28})$$

Такой функционал существует, если выпуклое компактное множество $\text{co } K(M_N(X))$ не содержит пуля в $C(X)$ — функции, тождественно равной пулю. Это верно почти всегда. Более того [7], почти всегда существует такая мера с непрерывной плотностью $\psi \in C(X)$ относительно μ^* , что для любой функции $k \in K(M_N(X))$

$$\int_X \psi(x) k(x) d\mu^*(x) < 0. \quad (\text{П.29})$$

Отсюда сразу следует, что функция

$$H_\psi = \int_X \psi(x) \ln \rho(x) d\mu^*(x) \quad (\text{П.30})$$

убывает вдоль решений (П.1).

Набор таких функций ψ , что справедливо (П.29), почти всегда весьма богат. Пусть U_i — счетная база топологии X . Почти всегда для каждого U_i существует такая функция ψ_i , что $\psi_i(x) = 0$ при $x \notin U_i$ и выполнено (П.29) с $\psi = \psi_i$ [7]. С помощью этих функций можно получить еще одно доказательство теоремы об отборе.

Надо отметить, что функции H_ψ (П.30) по своему виду сильно напоминают энтропию, а еще в большей степени — такую функцию Ляпунова для цепей Маркова: $-\sum_i p_i^* \ln(p_i/p_i^*)$, см. гл. 3.

П.8. ОБОБЩЕНИЯ

Простейшее обобщение уравнений (П.1) состоит в учете нестационарности среды (окружения). Предполагая динамику состояния окружения произвольной, приходим к дифференциальным

включениям:

$$\dot{\mu} \in K(\mu, S)\mu, \quad (\text{П.31})$$

где S — пространство состояний s , предполагается компактным, $K(\mu, s)$ — непрерывно зависящая от μ, s функция из $C(X)$ (коэффициент разномножения), $K(\mu, s) = \{K(\mu, s) | s \in S\}$.

Решение включения (П.31) — такая гладкая зависимость $\mu(t)$, что в любой момент времени μ принадлежит $K(\mu, s)$.

Заменяя в предыдущих теоремах (П.1) на (П.31), а $K(M_N(X))$ на $K(M_N(X) \times S)$, получаем аналоги этих теорем для дифференциальных включений $\dot{\mu}$, таким образом, для нестационарного окружения.

Это обобщение тривиально математически, но его биологический смысл — нестационарность среды не отменяет действие отбора — осознается не всегда. Так, в прекрасной книге Солбригов [36] к числу «минимальных условий, необходимых для эволюции путем естественного отбора» отнесена «постоянность внешних условий» (с. 47). Это, к сожалению, неверно. Справедливо более слабое утверждение: переменность внешних условий может привести к увеличению выживающего разнообразия (а может, и не привести или даже вызвать его уменьшение).

Более интересное и не столь тривиальное обобщение получается при включении в рассмотрение непереносимых свойств. В простейших случаях приходим к уравнениям с векторными мерами. Не уменьшая общности, будем рассматривать системы с дискретным временем

$$\mu(n+1) = K(\mu(n))\mu(n). \quad (\text{П.32})$$

Здесь $n, n+1$ — последовательные моменты времени, $\mu(n)$, $\mu(n+1) \in M_+^m(X)$ — m -компонентный вектор, каждая компонента которого μ_i — неотрицательная мера на пространстве значений независимых переменных X . Рассматриваются только такие μ , для которых полная численность не превосходит некоторого $N > 0$:

$$\sum_i \int_X d\mu_i(x) \leq N. \quad (\text{П.33})$$

Множество $\mu \in M_+^m(X)$, удовлетворяющих (П.33), обозначаем $M_{Nm}(X)$. Отображение K ставит в соответствие каждой векторной мере $\mu \in M_{Nm}(X)$ непрерывную функцию на X со значениями во множестве положительных $m \times m$ -матриц. Рассматриваются только такие K , для которых при любых $\mu \in M_{Nm}(X)$

$$\sum_{i,j} \int_X K_{ij}(\mu)(x) d\mu_j(x) < N. \quad (\text{П.34})$$

На пространстве $M(X)$ фиксируется слабая топология сопряженного пространства, на $M^m(X)$ — топология прямого произведения, на пространстве непрерывных матриц — функций на X — топология

равномерной сходимости, в которой оно совпадает с $(C(X))^m$.
 Отображение K предполагается непрерывным.

Пусть $\mu_0 \in M_{Nm}(X)$ — начальное распределение, $\mu(n)$ — соответствующее решение (П.32), $\mu(0) = \mu_0$. Говорят, что μ^* — ω -предельное распределение этого решения, если существует последовательность $n_i \rightarrow \infty$, для которой $\mu(n_i) \rightarrow \mu^*$. Совокупность всех ω -предельных распределений для данного начального обозначим $\omega(\mu_0)$.

Центральное место в теории уравнений (П.32) занимает следующий экстремальный принцип — аналог теоремы П.1. Наибольшее положительное собственное число положительной матрицы k обозначим $\lambda(k)$. Свяжем с отображением K последовательность компактных подмножеств $C(X)$:

$$U_1(K) = \{\lambda(K(\mu)) \mid \mu \in M_{Nm}(X)\},$$

...

$$U_n(K) = \{[\lambda(K(\mu^1)K(\mu^2) \dots K(\mu^n))]^{1/n} \mid \mu^1, \dots, \mu^n \in M_{Nm}(X)\},$$

$$U_1(K) \subset U_2(K) \subset \dots \subset U_n(K) \subset \dots, \quad U_\infty(K) = \bigcup_{n=1}^{\infty} U_n(K),$$

$U(K) = \overline{U_\infty(K)}$ (черта обозначает замыкание).

Теорема П.9. Множество $U(K)$ компактно; для любого ω -предельного распределения $\mu^* \in \omega(\mu_0)$ найдется такая функция $f \in U(K)$, что $f(x) = 1$ при $x \in \text{supp } \mu^*$ и $f(x) \leq 1$ при $x \in \text{supp } \mu_0$
 $\left(\text{supp } \mu = \bigcup_{i=1}^m \text{supp } \mu_i\right)$.

Строится эта функция f так. Пусть $\mu(n)$ — решение (П.32), $\mu(0) = \mu_0$, $n_i \rightarrow \infty$, $\mu(n_i) \rightarrow \mu^*$. Рассмотрим последовательность функций

$$f_i = [\lambda(K(\mu(n_i - 1))K(\mu(n_i - 2)) \dots K(\mu(0)))]^{1/n_i}. \quad (\text{П.35})$$

В силу компактности $U(K)$ из нее можно выделить сходящуюся подпоследовательность. Предел любой такой подпоследовательности можно выбрать в качестве f .

Доказательство теоремы проводится в два этапа. Сначала она доказывается для того частного случая, когда все матрицы $K(\mu)(x)$ имеют ранг 1. Сделать это не сложнее, чем для скалярных уравнений (П.1). Общий случай сводится к рассмотрению матриц ранга 1 с помощью следующей леммы.

Пусть D — компактное множество положительных $m \times m$ -матриц, $k_n \in D$ ($n = 1, 2, \dots$) — произвольная последовательность элементов D , $x, y \in R^m$ — векторы с неотрицательными координатами, $x, y \neq 0$, $x_{n+1} = k_n x_n$, $y_{n+1} = k_n y_n$, $x_0 = x$, $y_0 = y$.

Лемма П.2 (теорема 3.2). Для любого компактного множества положительных матриц D и всякого $\varepsilon > 0$ существует такое q , что для всех последовательностей $k_n \in D$ и произвольных ненулевых неотрицательных векторов $x, y \in R^m$ при $n > q$

$$\left\| \frac{x_n}{\|x_n\|} - \frac{y_n}{\|y_n\|} \right\| < \varepsilon. \quad (\text{П.36})$$

Доказательство. Справедливость леммы не зависит от выбора нормы в R^m , поэтому положим $\|x\| = \sum_i |x_i|$. Для вектора x с неотрицательными координатами $\|x\| = \sum_i x_i$. Стандартный симплекс в R^m состоит из векторов $\{z | z_i \geq 0, \|z\| = 1\}$. Рассмотрим преобразования квадрата стандартного симплекса с помощью положительной $m \times m$ -матрицы A , полагая по определению

$$A(z^1, z^2) = \left(\frac{Az^1}{\|Az^1\|}, \frac{Az^2}{\|Az^2\|} \right). \quad (\text{П.37})$$

Определим метрику на квадрате стандартного симплекса: $\rho((x^1, x^2), (y^1, y^2)) = \|x^1 - y^1\| + \|x^2 - y^2\|$. Для положительного вектора x положим $\gamma(x) = (\min_i x_i) / (\max_i x_i)$ — отношение минимальной координаты x к максимальной. Для положительной матрицы $A = (a_{ij})$

$$\gamma(A) = \min_j [(\min_i a_{ij}) / (\max_i a_{ij})], \quad (\text{П.38})$$

$\gamma(A)$ — минимум $\gamma(a_j)$, где a_j — столбцы A . Если $A > 0$, $B \geq 0$, $x \geq 0$, $x \neq 0$, то $\gamma(Ax) \geq \gamma(A)$, $\gamma(AB) \geq \gamma(A)$.

Утверждение 1. Пусть $\|z^1 - z^2\| = \kappa > 0$, $\gamma = \gamma(A)$. Существует такое $\varepsilon = \varepsilon(\gamma, \kappa) > 0$, что

$$\rho((z^1, z^2), A(z^1, z^2)) > \varepsilon. \quad (\text{П.39})$$

Доказательство. Предположим противное. Воспользуемся тем, что при умножении A на положительное число $A(z^1, z^2)$ не изменяется. Положим $\max_j \sum_i a_{ij} = 1$. В этом случае согласно предположению для некоторых $\kappa > 0$, $\gamma > 0$ существуют сходящиеся последовательности $A_i \rightarrow A^*$, $z_{(i)}^1 \rightarrow z^1$, $z_{(i)}^2 \rightarrow z^2$, обладающие такими свойствами:

$$A_i > 0, \gamma(A_i) \geq \gamma, z_{(i)}^1, z_{(i)}^2 > 0, \|z_{(i)}^1\| = \|z_{(i)}^2\| = 1, \|z_{(i)}^1 - z_{(i)}^2\| \geq \kappa, \\ \rho((z_{(i)}^1, z_{(i)}^2), A(z_{(i)}^1, z_{(i)}^2)) \rightarrow 0. \quad (\text{П.40})$$

Отсюда получаем z^1, z^2 — собственные векторы A^* . Они различны ($\|z^1 - z^2\| \geq \kappa$) и строго положительны ($\gamma(z^{1,2}) \geq \gamma$). Соответствующие собственные значения также положительны и равны $\|Az^{1,2}\|$. Любой столбец a_i^* из A^* либо нулевой, либо строго положительный с $\gamma(a_i^*) \geq \gamma$. Множество положительных столбцов A^* непусто, поэтому A^* имеет только один положительный собственный вектор (с точностью до умножения на скаляр). Это легко следует из теоремы Перрона — Фробениуса. Полученное противоречие доказывает утверждение 1.

Обозначим $\gamma^r(A) = \gamma(A^r)$. Заметим, что для $A > 0$, $B \geq 0$, $B \neq 0$ выполнено $\gamma^r(BA) \geq \gamma^r(A)$.

Утверждение 2. Пусть $\gamma > 0$, $\varepsilon > 0$. Существует такое $\delta = \delta(\varepsilon, \gamma)$, что для любых векторов с неотрицательными координатами

тами $x \geq 0$, $z \geq 0$, если $\|x\| = \|z\| = 1$, $\|x - z\| \leq \delta$, $A > 0$ — положительная матрица, $\gamma^r(A) \geq \gamma$, то

$$\left\| \frac{Ax}{\|Ax\|} - \frac{Az}{\|Az\|} \right\| < \varepsilon. \quad (\text{П.41})$$

Доказательство. Предположим противное. Поскольку справедливость (или несправедливость) (П.41) и величина $\gamma^r(A)$ не изменяются при умножении A на положительное число, выберем нормировку $\max_j \sum_i a_{ij} = 1$ — максимум суммы элементов A , принадлежащих одному столбцу, равен 1. Согласно предположению существуют такие последовательности $x_{(i)} \rightarrow x^*$, $z_{(i)} \rightarrow x^*$, $A_i \rightarrow A^*$, что $x_{(i)}$, $z_{(i)} \geq 0$, $\|x_{(i)}\| = \|z_{(i)}\| = 1$, $A_i > 0$, $\gamma^r(A_i) \geq \gamma$ и

$$\left\| \frac{A_i x_{(i)}}{\|A_i x_{(i)}\|} - \frac{A_i z_{(i)}}{\|A_i z_{(i)}\|} \right\| \geq \varepsilon. \quad (\text{П.42})$$

Если $A > 0$, $\gamma^r(A) \geq \gamma$, $x \geq 0$, $\|x\| = 1$, то в силу принятой нормировки $1 \geq \|Ax\| \geq \gamma$, поэтому

$$\frac{A_i x_{(i)}}{\|A_i x_{(i)}\|} \rightarrow \frac{A^* x^*}{\|A^* x^*\|}, \quad \frac{A_i z_{(i)}}{\|A_i z_{(i)}\|} \rightarrow \frac{A^* x^*}{\|A^* x^*\|},$$

что противоречит (П.42). Утверждение доказано.

Согласно утверждению 1 для любого $\gamma > 0$ у каждой точки (z^1, z^2) квадрата стандартного симплекса в R^m , не лежащей на диагонали $\Delta = \{(z, z)\}$ ($z^1 \neq z^2$), существует такая окрестность V , что для любой положительной матрицы A с $\gamma(A) \geq \gamma$

$$A(z^1, z^2) \notin V. \quad (\text{П.43})$$

Утверждение 2 демонстрирует своеобразную устойчивость диагонали Δ : для любой окрестности диагонали W_1 и всякого $\gamma > 0$ существует такая ее окрестность $W_2 \subset W_1$, что для произвольной положительной матрицы A с $\gamma^r(A) \geq \gamma$

$$AW_2 \subset W_1. \quad (\text{П.44})$$

Лемма П.2 следует из доказанных утверждений и того, что $\gamma(AB) \geq \gamma(A)$, $\gamma^r(AB) \geq \gamma^r(B)$.

Замечание. Не составляет труда перенести лемму П.2 на случай систем с непрерывным временем. Возможны также бесконечномерные обобщения. Здесь мы не будем на этом останавливаться.

П.9. АВТОСИНХРОНИЗАЦИЯ КЛЕТЧНОГО ДЕЛЕНИЯ

Гипотеза о непрерывном разнообразии по отношению ко многим биологическим задачам является идеализацией, позволяющей лучше понять действие естественного отбора. Иногда все же наблюдаемое разнообразие на самом деле непрерывно. Рассмотрим популяцию микроорганизмов одного вида, взаимодействующую с

окружением, например популяцию патогенных микроорганизмов в организме больного. Основой дальнейшего являются два упрощающих предположения: период времени, затрачиваемый на полный цикл развития, у всех микроорганизмов одинаков; различия между ними в данный момент времени связаны только с разницей фаз развития.

По окончании цикла развития данный микроорганизм исчезает и появляются несколько в начальной фазе. Пусть T — длительность цикла развития. Каждому микроорганизму соответствует последующая переменная — момент его возникновения по mod T — такое число $\tau \in [0, T)$, что момент возникновения t_0 есть $nT + \tau$, n — целое. Пусть s — вектор состояния окружения, множество возможных значений s компактно, μ — мера, описывающая распределение микроорганизмов по τ . В простейшем случае можно описать изменение меры μ и вектора s при сдвиге по времени на период T такой разностной системой

$$\begin{aligned}\mu(nT + T) &= k(\mu(nT), s(nT))\mu(nT), \\ s(nT + T) &= Q(\mu(nT), s(nT)),\end{aligned}\quad (\text{П.45})$$

где $k(\mu, s)$ — гладкая функция $\tau \in [0, T]$, непрерывно зависящая от μ, s , $k(\mu, s)(0) = k(\mu, s)(T)$ и аналогично для производных по τ :

$$k^{(j)}(\mu, s)(0) = k^{(j)}(\mu, s)(T),$$

$Q(\mu, s)$ непрерывно зависит от μ, s .

Для этих уравнений также можно доказать теорему об отборе.

Проанализируем простейший вариант (П.45). Предположим, что состояние среды квазистационарно — s есть функция от μ . Коэффициент размножения k запишем как экспоненту линейной функции от μ :

$$\mu(nT + T) = \mu(nT) \exp \left[k_0 - \int_0^T k_1(\tau - \tau') d\mu(nT)(\tau') \right] \quad (\text{П.46})$$

где $k_0 = \text{const}$, $k_1(\theta)$ — периодическая функция θ с периодом T , описывающая взаимное влияние микроорганизмов со сдвигом фаз θ .

Ввиду инвариантности (П.46) относительно сдвига начала отсчета времени непосредственно использовать теоремы предыдущих разделов не удастся. Существуют однородные стационарные состояния, для которых μ — произведение константы на меру Лебега. Такое однородное стационарное состояние $d\mu_0 = n_0 d\tau$ находится из условия равенства коэффициента размножения единице:

$$n_0 = k_0 \int_0^T k_1(\theta) d\theta \stackrel{\text{def}}{=} k_0 / (b_0 T). \quad (\text{П.47})$$

Исследуем устойчивость этого состояния по линейному приближению. Для малых отклонений $\Delta\mu$ получаем уравнение ($d\mu_0 = n_0 d\tau$):

$$\Delta\mu(nT + T) = \Delta\mu(nT) - \mu_0 \int_0^T k_1(\tau - \tau') d\Delta\mu(nT)(\tau'). \quad (\text{П.48})$$

Изучим спектр оператора A правой части (П.48) в $L^2(0, T)$. Оператор A в $L^2(0, T)$ можно привести в базисе из векторов $e_0 = 1$, $e_{sn} = \sin(2\pi n\tau/T)$, $e_{cn} = \cos(2\pi n\tau/T)$ к блочно-диагональному виду. Именно, вектор e_0 — собственный, соответствующее собственное число $\lambda_0 = 1 - n_0 b_0 T$. Двумерные подпространства, порожденные векторами e_{sn} , e_{cn} для каждого n A -инвариантны. Ограничение A на такое инвариантное подпространство есть

$$A_n = \begin{pmatrix} 1 - n_0 b_n^* T/2 & -n_0 a_n T/2 \\ n_0 a_n T/2 & 1 - n_0 b_n T/2 \end{pmatrix}$$

$$\left(k_1(\theta) = b_0 + \sum_{n=1}^{\infty} (a_n \sin(2\pi n\theta/T) + b_n \cos(2\pi n\theta/T)) \right).$$

Соответствующие собственные числа $\lambda_{n,1,2} = 1 - n_0 b_n T/2 \pm i n_0 a_n T/2$. Если хоть один косинус — коэффициент Фурье для $k_1(\theta)$ отрицателен, то однородное стационарное распределение заведомо неустойчиво. Множество функций, все косинус-коэффициенты Фурье которых положительны, очевидно, пренебрежимо, поэтому однородное распределение по фазам τ , как правило, неустойчиво.

Модель (П.46) хороша тем, что для нее можно детально проследить динамику отбора на больших временах, если ограничиться конечным отрезком ряда Фурье функции $k_1(\theta)$.

Положим $k_1(\theta) = b_0 + a \sin(2\pi\theta/T) + b \cos(2\pi\theta/T)$. Чтобы численность не могла неограниченно возрастать, достаточно выполнения неравенства $b_0 > \sqrt{a^2 + b^2}$. Предположим также, что $b < 0$, исключив тем самым случай устойчивого однородного распределения.

Обозначим $M_0(\mu) = \int_0^T d\mu(\tau)$, $M_c(\mu) = \int_0^T \cos(2\pi\tau/T) d\mu(\tau)$, $M_s(\mu) = \int_0^T \sin(2\pi\tau/T) d\mu(\tau)$, $\langle \mu \rangle_n = \frac{1}{n} \sum_{m=0}^{n-1} \mu(m\tau)$, и запишем $\mu(nT) = \mu$,

$$\begin{aligned} \mu(nT + T) = & \mu \exp [k_0 - b_0 M_0(\mu) - \\ & - (a M_c(\mu) + b M_s(\mu)) \sin(2\pi\tau/T) + \\ & + (a M_s(\mu) - b M_c(\mu)) \cos(2\pi\tau/T)]; \end{aligned} \quad (\text{П.49})$$

$$\begin{aligned} \mu(nT) = & \mu(0) \exp [n[k_0 - b_0 M_0(\langle \mu \rangle_n) - \\ & - (a M_c(\langle \mu \rangle_n) + b M_s(\langle \mu \rangle_n)) \sin(2\pi\tau/T) + \\ & + (a M_s(\langle \mu \rangle_n) - b M_c(\langle \mu \rangle_n)) \cos(2\pi\tau/T)]]; \end{aligned} \quad (\text{П.50})$$

Множитель, стоящий в (П.50) после $\mu(0)$, есть либо константа, либо функция с единственным максимумом на $[0, T)$. Пусть начальное распределение имеет носителем весь отрезок $[0, T)$ и является мерой с непостоянной гладкой плотностью относительно меры Лебега. Нетрудно видеть, что в рассматриваемом случае однородное распределение μ_0 не может быть ω -предельным для неоднородного начального распределения и при $n \rightarrow \infty$ распределение $\mu(nT)$ принимает вид узкого пика. Координата максимума этого пика τ^* с

высокой при $n \rightarrow \infty$ точностью есть точка максимума показателя экспоненты в (П.50):

$$\tau^* \cong -\frac{T}{2\pi} \arctg \frac{aM_c(\langle \mu \rangle_n) + bM_s(\langle \mu \rangle_n)}{aM_s(\langle \mu \rangle_n) - bM_c(\langle \mu \rangle_n)}. \quad (\text{П.51})$$

Численность $M_0(\mu)$ устанавливается практически постоянной, а сама мера с высокой точностью имеет вид распределения Гаусса:

$$\begin{aligned} d\mu &\cong M_0 \sqrt{\varepsilon/\pi} \exp[-\varepsilon(\tau - \tau^*)^2] d\tau, \\ M_0 &= k_0/k_1(0) = k_0/(b_0 + b), \\ \varepsilon^2 &= n^2(2\pi/T)^4 [(aM_c(\langle \mu \rangle_n) + bM_s(\langle \mu \rangle_n))^2 + (aM_s(\langle \mu \rangle_n) - bM_c(\langle \mu \rangle_n))^2]. \end{aligned} \quad (\text{П.52})$$

В полученное выражение входит средняя мера $\langle \mu \rangle_n$, которую для данных начальных условий вычислить непросто. Можно, однако, поступить по-другому. Именно, полагая, что $\mu(nT)$ имеет указанный вид с $\varepsilon \gg 1/T^2$, выясним, какова мера $\mu(nT + T)$. Получим

$$\begin{aligned} d\mu(nT + T) &\cong M_0 \sqrt{(\varepsilon + \Delta\varepsilon)/\pi} \exp[-(\varepsilon + \Delta\varepsilon)(\tau - \tau^* - \Delta\tau^*)^2] d\tau, \\ \Delta\varepsilon &\cong bM_0 2\pi^2/T^2, \quad \Delta\tau^* \cong aM_0 2\pi/(\varepsilon T). \end{aligned} \quad (\text{П.53})$$

Точность этого выражения возрастает с увеличением n . Величина $\Delta\varepsilon$ здесь не зависит от n , и так как $b < 0$, ε линейно растет со временем. Величина τ^* соответственно изменяется как сумма гармонического ряда (mod T), т. е. как $\text{const} \cdot \ln n \pmod{T}$.

Интересен случай $b \geq 0$, $(1 + n_0 b T/2)^2 + (n_0 a T/2)^2 > 1$. При этом однородное распределение неустойчиво, но поведение $\mu(n)$ при $n \rightarrow \infty$, $b > 0$ уже нельзя описать как замедляющийся дрейф одного узкого пика. В этом случае могут существовать и гладкие устойчивые решения $\mu(nT)$, имеющие плотность вида $\gamma \exp(B \cos(2\pi(\tau - n\Delta\tau^*/T)))$. При больших a ($a^2 \gg b/M_0$, $a \gg b$) можно найти B и τ^* в явном виде:

$$B \cong a^2 M_0 / (2b), \quad \Delta\tau^* \cong bT/(\pi a). \quad (\text{П.54})$$

Эти решения — гладкие волны автосинхронизации. При $b > 0$, $b \rightarrow 0$ гладкие волны становятся все более узкими пиками, а их стационарная скорость стремится к нулю. Если $b = 0$, то с ростом n распределение $\mu(n)$ принимает вид медленно дрейфующего гауссова пика. Со временем он становится все круче, а его движение замедляется. Вместо линейного роста ε , имеющего место при $b < 0$ (П.53), для $b = 0$ приращение $\Delta\varepsilon \cong \text{const}/\varepsilon$ и ε растет как $\text{const} \cdot n^{1/2}$.

Дальнейшее исследование уравнения (П.46) выходит за рамки нашего изложения, имеющего своей целью продемонстрировать нестандартный пример наследования и связанные с ним эффекты.

Итак, при фиксированной длительности цикла размножения, как правило, возникает автосинхронизация размножения. Неясно, насколько часто встречается этот эффект в природе. Не исключено, что именно им объясняются периодические приступы некоторых болезней. По поводу взаимодействия патогенных микроор-

ганизмов с иммунной системой хозяина см. монографию [37]. Если фиксирован не период T , а размер или масса, при которых происходит деление, то также возможны эффекты автосинхронизации [7]. Большая коллекция примеров автосинхронизации собрана в книге [38].

II.10. ПРИМЕЧАНИЯ

В математическом моделировании экологических процессов постепенно пробивает себе дорогу направление, основывающееся на теории естественного отбора. Заметным шагом на этом пути стала публикация книги [8]. Ее авторы утверждают (с. 35), что «в биологии вообще и в экологии в частности... имеется один-единственный закон — это закон естественного отбора Ч. Дарвина...». Вполне разделяя пафос этого утверждения, автор тем не менее полагает, что его формулировка нуждается в уточнении. Закон естественного отбора и связанные с ним принципы оптимальности выводим из действительно биологического закона, состоящего в наличии наследования. Именно наследование, передача наследственной информации является основным законом. Продолжая аналогию А. Азимова, можно сказать, что демон Дарвина — самодействующий. Его не нужно постулировать: где наследование, там и демон. Используемое очевидное условие ограниченности полной биомассы заведомо менее содержательно. Что же касается большого разнообразия, необходимого для нетривиальности утверждений об отборе, то динамика его возникновения понята сейчас не настолько хорошо, чтобы дать основания для развернутых математических построений.

Чтобы избежать путаницы с термином «наследование», несущим на себе груз многолетних дискуссий, подчеркнем еще раз, что с точки зрения отбора неважен механизм наследования, несущественны различия между тем, что «зафиксировано в генах» и, например, наследуемыми элементами культуры. Важно лишь отсутствие самозарождения и, возможно, достаточно большое «время жизни». С других же точек зрения, например с позиций молекулярной биологии, различия между формами наследования представляются очень большими, настолько, что все генетически не предопределенное часто называют и не наследуемым.

В популярном споре о том, что является единицей отбора: ген, суперген, особь, популяция или биоценоз [39—41], не существует однозначного теоретического решения в таких терминах. В действительности можно быть твердо уверенным, что отбираются коадаптированные наборы значений наследуемых переменных. Если на интересующих нас временах обменом генами между популяциями можно пренебречь, то отбираются популяции. Вероятно, это все же редко: если популяции одного вида взаимодействуют, то вряд ли они достаточно изолированы друг от друга в генетическом отношении, если же они не взаимодействуют, например имеют

очень отдаленные ареалы, то неясно какой содержательный смысл имеет утверждение об отборе. Приведенное рассуждение, однако, не доказательство. Строго можно утверждать только одно: отбирается то, что наследуется. Важно обратить внимание и на другую сторону теорем об отборе и экстремальных принципов: не просто адаптация, а коадаптация. Значение наследуемой переменной не обязательно должно быть наилучшим само по себе. В результате отбора складывается такой набор значений, каждое из которых является наилучшим на фоне остальных, стоит изменить одно, и оптимальность других нарушается. Необходимо помнить еще об одном аспекте эволюции: изменении живыми существами среды обитания в очень больших масштабах.

Среди имеющихся предрассудков отметим абсолютизацию климатических сообществ. Сукцессия не обязательно ведет к климаксу. Видовой и генетический состав сообщества не обязательно стремится к устойчивому стационарному состоянию. Это лишь частный случай возможной динамики. Даже если он встречается намного чаще прочих, это не означает существование закона, запрещающего другие варианты.

Что же касается различных экстремальных принципов в биологии, не связанных явным образом с коэффициентами размножения и соответственно с отбором, то ясно одно: либо связь есть, но скрытая и ее можно выявить, либо такой экстремальный принцип есть плод воображения, не имеющий отношения к действительности. Исключения составляют принципы, заимствованные из физики и химии: принцип наименьшего действия, минимума производства энтропии и т. п. Они, безусловно, справедливы, если живой организм рассматривать как физическое тело или химический реактор, но их плодотворность может вызывать сомнения.

В математической биологии есть область, нуждающаяся в серьезной теоретической работе. Предпринятые здесь на сегодняшний день усилия [42—44] пока недостаточны. Речь идет об описании пространственного распределения сообществ на основе теории отбора.

Для описания эволюции распределения особей в пространстве чаще всего используются уравнения вида «реакция + диффузия». На микроскопическом уровне для отдельной особи это предполагает случайность и «бесцельность» перемещений. Очевидно, однако, что для всех организмов, способных к самостоятельному передвижению, такое предположение не верно. Описание пространственного распределения с помощью уравнения диффузии применимо, вероятно, только для некоторых видов бактерий и, кроме того, для описания рассасывания очень плавных пространственных неоднородностей плотности. В общем случае перемещения бесцельны.

Применение экстремального принципа для получения информации об эволюции сообществ требует описания потенциального разнообразия — пространства X и оператора K . Вообще говоря, это может быть сложно. Существуют, однако, и счастливые исключения. Пример такого исключения дает задача об эволюции страте-

гий пространственного распределения «при прочих равных». Исследование стратегий миграции было предпринято в работах [42, 43]. Близкие варианты общего формализма предложены независимо в [44] и книге [8].

Уже первые применения формализма приводят к предсказанию интересных эффектов. Так, рассмотрим популяцию в однородной среде — коэффициент размножения k есть функция только от локальной плотности ρ . Предположим, что $k(\rho)$ не является монотонно убывающей функцией — имеет место эффект Олли [45]. Этот эффект в последнее время интенсивно изучался А. Д. Базыкиным с соавторами [46, 47]. Пусть при малых ρ коэффициент k является монотонно возрастающей функцией ρ . Тогда при малых средних плотностях пространственное распределение уже не будет однородным [44]. Это становится очевидным сразу, как только поставлен вопрос об устойчивости стратегии пространственного распределения к действию отбора. Стратегия «жить в пятнах повышенной плотности при малых средних плотностях», несомненно, выгоднее стратегии равномерного распределения. Детали см. в [44].

Исследование динамики «целесообразного» пространственного распределения только начинается, однако уже сейчас ясно, что на этом пути можно понять многие черты реальности, недоступные для традиционных методов.

Уравнения с наследованием — подарок, полученный математиками от биологии. Они дают нам пример редкой ситуации, когда абстрактные математические построения проясняют суть явления. Эти уравнения обладают рядом привлекательных свойств. Доказанная дискретность асимптотики при $t \rightarrow \infty$ делает соблазнительным их использование и в других областях. Приведя изучаемое уравнение к виду «с наследованием», можно получить информацию об асимптотике при $t \rightarrow \infty$ и, кроме того, богатый набор конечно-параметрических семейств решений, соответствующих конечному носителю. Несмотря на аналогию с термодинамикой в описании предельного поведения систем с наследованием, их динамика обладает, скорее, «антитермодинамическими» свойствами — для таких систем типична самоорганизация.

Изложенный формализм может применяться к системам совершенно различной природы: от «эволюции» многомодового лазерного излучения до «самоорганизации» катализатора под действием реакции [48]. Биологическое происхождение описываемых объектов не обязательно, но все же приложения к эволюции живых существ кажутся наиболее интересными. Чтобы такие приложения были возможны, необходимо специальное разделение характерных времен, которое феноменологически можно описывать как явление наследования — см. обсуждение этого вопроса выше. За пределами такого разделения времен уравнения кинетики становятся общими дифференциальными уравнениями, специфика теряется, и придать точный смысл разговорам об эволюции и отборе становится трудно. В связи с этим, в частности, отметим, что популярные рассуждения об отборе по скорости эволюции имеют ясный смысл в тех

и только в тех случаях, когда существуют наследуемые единицы (переменные), определяющие темп изменчивости, но сами существенно не меняющиеся за то время, на протяжении которого сказываются преимущества определяемого ими темпа эволюции. Наличие таких единиц может приводить к эффектам (вполне ясным с точки зрения теории отбора), которые в «Номогенезе» Л. С. Берга описывались, как «антидарвинистские».

Первый вопрос, который возникает при изучении эволюции конкретной системы, таков: что на интересующих нас временах наследуется? Он не является чисто теоретическим, и решить его на основании общих рассуждений и математических построений нельзя. Если же этот вопрос решен (например, описано пространство X и построен оператор K), то остальное — дело техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Вып. 3, 4. М.: Мир, 1977, с. 372—385.
2. Азимов А. Вид с высоты. М.: Мир, 1965, с. 146—159.
3. Холден Дж. Б. С. Факторы эволюции. М.—Л.: Биомедгиз, 1935. 122 с.
4. Halden J. B. S. The relation between density regulation and natural selection.— *Proc. Roy. Soc., Ser B*, 1956, v. 156, p. 306—308.
5. Семевский Ф. Н. Построение защитных приспособлений против факторов смертности.— В кн.: Применение математических методов в биологии. 4. Л.: Изд-во ЛГУ, 1964, с. 160—161.
6. Охонин В. А. Условия устойчивости генетической структуры популяций к действию естественного отбора.— *Биофизика*, 1979, т. 24, № 4, с. 781.
7. Несколько задач динамики сообществ/Горбань А. Н., Охонин В. А., Хлебопрор Р. Г. и др. Красноярск, 1980. 52 с. Препринт/ИФ СО АН СССР.
8. Семевский Ф. Н., Семенов С. М. Математическое моделирование экологических процессов. Л.: Гидрометеиздат, 1982. 280 с.
9. Семенов С. М. Об устойчивости стационарных решений обобщенных уравнений математической экологии.— В кн.: Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. Т. 5. Л.: Гидрометеиздат, 1982, с. 256—260.
10. Семенов С. М. Моделирование экзогенной сукцессии как основа прогноза антропогенного воздействия на природные экосистемы.— В кн.: Международный симпозиум по комплексному глобальному мониторингу загрязнения окружающей природной среды. Л.: Гидрометеиздат, 1978, с. 38—39.
11. Розеноэр Л. И., Седых Е. И. О механизмах эволюции самовоспроизводящихся систем. I.— *Автоматика и телемеханика*, 1979, № 2, с. 110—119; II.— Там же, № 3, с. 119—129; III.— Там же, № 5, с. 137—147.
12. Канторович Л. В., Акилов Г. П. Функциональный анализ. М.: Наука, 1977. 744 с.
13. Светлов П. Г., Корсакова Г. Ф. Адаптация зачатков макрочет у мутантов forked к температурному шоку при повторных нагреваниях.— *Журн. общ. биол.*, 1972, т. 33, № 1, с. 32—38.
14. Brink R. A., Styles E. D. Paramutation: directed genetic change.— *Science*, 1968, v. 159, N 3811, p. 161.
15. Эйнштейн А., Инфельд Л. Эволюция физики.— В кн.: Эйнштейн А. Собрание научных трудов. Т. 4. М.: Наука, 1967, с. 454—460, 490.
16. Лауэ М. Д-р Людвиг Ланге. Несправедливо забытый.— В кн.: Лауэ М. Статьи и речи. М.: Наука, 1969, с. 153—162.
17. Левич В. Г. Курс теоретической физики. Т. 1. М.: Наука, 1969, с. 206.
18. Брода П. Плазмиды. М.: Мир, 1982. 220 с.
19. Охонин В. А. О взаимосвязи некоторых свойств популяций и особей. Красноярск, 1978. 56 с. Препринт/ИЛИД СО АН СССР.

20. Fisher R. A. The genetical theory of natural selection. Oxford: Clarendon Press, 1930.
21. Сви́режев Ю. М., Пасеков В. П. Основы математической генетики. М.: Наука, 1982, с. 117—118.
22. Нитецки З. Введение в дифференциальную динамику. М.: Мир, 1975. 305 с.
23. Ариольд В. И. Дополнительные главы теории обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Наука, 1978. 304 с.
24. Pugh Ch. The closing lemma.—Amer. J. Math., 1967, v. 89, N 4, p. 956—1009.
25. Добрынский В. А., Шарковский А. Н. Типичность динамических систем, почти все траектории которых устойчивы при постоянно действующих возмущениях.—Докл. АН СССР, 1973, т. 241, № 2, с. 273—276.
26. Хирш М. Дифференциальная топология. М.: Мир, 1979. 279 с.
27. Ариольд В. И., Варченко А. Н., Гусейн-Заде С. М. Особенности дифференцируемых отображений. Т. 1. М.: Наука, 1982. 304 с.
28. Постон Т., Стюарт И. Теория катастроф и ее приложения. М.: Мир, 1980. 607 с.
29. Голубицкий М., Гипсман В. Устойчивые отображения и их особенности. М.: Мир, 1977. 290 с.
30. Окстоби Дж. Мера и категория. М.: Мир, 1974. 158 с.
31. Горбань А. Н. Множества устранимых особенностей и непрерывные отображения.—Сиб. мат. журн., 1978, т. 19, № 6, с. 1388—1391.
32. Кулагина О. С., Ляпунов А. А. К вопросу о моделировании эволюционного процесса.—Проблемы кибернетики, 1966, вып. 16, с. 147—169.
33. Булгакова Т. И., Кулагина О. С., Ляпунов А. А. К вопросу о моделировании эволюционного процесса с отбором. I.—Проблемы кибернетики, 1968, вып. 20, с. 257—262; II.—Там же, 1970, вып. 23, с. 247—260.
34. Булгакова Т. И., Кулагина О. С., Ляпунов А. А. О математических моделях эволюции популяций.—В кн.: Проблемы эволюции. Т. 3. Новосибирск: Наука, 1973, с. 141—150.
35. Сви́режев Ю. М., Логофет Д. О. Устойчивость биологических сообществ. М.: Наука, 1978. 352 с.
36. Солбриг О., Солбриг Д. Популяционная биология и эволюция. М.: Мир, 1982. 486 с.
37. Марчук Г. И. Математические модели в иммунологии. М.: Наука, 1980. 264 с.
38. Блехман И. И. Синхронизация в природе и технике. М.: Наука, 1981. 352 с.
39. Майр Э. Зоологический вид и эволюция. М.: Мир, 1968. 597 с.
40. Olson E. C. The evolution of life. London: Weidenfeld and Nicolson, 1965. 265 p.
41. Williams G. C. Adaptation and natural selection.—Princeton: Univ. Press, 1966. 307 p.
42. Семевский Ф. Н. Оптимизация поведения гусениц непарного шелкопряда *Porthetria dispar* L. при их распределении в кроне.—Зоол. журн., 1971, т. 32, № 2, с. 312—316.
43. Семевский Ф. Н., Семенов С. М. Динамика численности дубовой зеленой листовертки *Tortrix viridana* в Московской области.—Зоол. журн., 1978, т. 57, № 9, с. 1364—1373.
44. Простейшее уравнение математической экологии/Горбань А. Н., Охонин В. А., Хлебонрос Р. Г. и др. Красноярск, 1982. 38 с. Препринт/ИЛИД СО АН СССР.
45. Principles of animal ecology/Alle W. C., Emerson A. E., Park O. e. a. Philadelphia, W. B. Saunders&Co, 1949.
46. Базыкин А. Д., Березовская Ф. С. Эффект Олли, нижняя критическая плотность популяции и динамика системы хищник — жертва.—В кн.: Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. JL: Гидрометеоиздат, 1979, с. 161—175.
47. Базыкин А. Д., Березовская Ф. С. и др. Нижняя критическая плотность популяции и динамика системы хищник — жертва.—В кн.: Проблемы экологического мониторинга и моделирования экосистем. Т. 3. JL: Гидрометеоиздат, 1980, с. 141—161.
48. Руденко А. П. Теория саморазвития открытых каталитических систем. М.: Изд-во МГУ, 1969. 276 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ: ЧТО ЖЕ ДАЛЬШЕ?



Полученные результаты позволяют назвать проблемы, созревшие для своего решения. Перечислим те работы, выполнение которых кажется насущной необходимостью.

1. Анализ сложного и интересного примера химической реакции, в которой возможны эффекты обхода равновесия, «от начала» (список веществ) и «до конца» (детальная кинетика) с термодинамическим анализом «по дороге». Реальным претендентом на роль такого примера является реакция окисления водорода.

2. Изучение термодинамических ограничений, а также свойств, лежащих между термодинамикой и кинетикой, для систем «реакция + диффузия», или, точнее, «реакция + процессы переноса».

3. Разработка методов проведения химико-технологических процессов с максимальным использованием эффектов обхода равновесия. Кажется весьма вероятным, что наилучшие результаты могут быть получены для нестационарной технологии.

4. Изложение теории систем с наследованием, учитывающей малую изменчивость, для различных типов пространств наследуемых переменных; изучение и классификация основных типов бифуркаций в уравнениях движения максимумов распределения наследуемых переменных (уравнениях Охонина); детальный анализ эволюции стратегий пространственного распределения.

Автор счел бы свою задачу выполненной, если бы публикация книги стимулировала интерес к этим проблемам и в конечном итоге их решение.



ОГЛАВЛЕНИЕ



Предисловие	3
Введение	8
Литература	20
Глава 1. Простые примеры	23
1.1. Теплообмен	—
1.2. Закон действия масс	29
1.3. Изомеризация	31
Глава 2. Уравнения химической кинетики	38
2.1. Схема квазиравновесной термодинамики	—
2.2. Схема формальной кинетики	42
2.3. Согласование схем	45
2.4. Реализации	48
2.5. Линейное приближение	71
2.6. Закон действия масс и термодинамические ограничения	76
2.7. Примечания и библиография	87
Литература	90
Глава 3. Квазиравновесие и максимум энтропии	92
3.1. Исключение быстрых переменных с помощью функции Ляпунова	—
3.2. Функции Ляпунова для цепей Маркова	99
3.3. Уравнения для средних значений и флуктуации	105
3.4. Уравнения макроскопической динамики и метод локального потенциала	112
3.5. Примечания и библиография	118
Литература	121
Глава 4. Балансные многогранники	122
4.1. Основные предположения	—
4.2. Способы задания балансных многогранников	125
4.3. Список индексов вершин	129
4.4. Граф балансного многогранника	132
4.5. Балансные многогранники для реакции горения водорода	—
4.6. Конус концентраций	139
Глава 5. Термодинамическое дерево	143
5.1. Разрезание многогранника выпуклым множеством	—
5.2. Пространство связных компонент поверхностей уровня термодинамических функций Ляпунова — термодинамическое дерево	149
5.3. Образ состава на термодинамическом дереве	154
5.4. Пределы изменения состава в одном классе термодинамической эквивалентности	156

5.5. Пример построения термодинамического дерева	160
5.6. Решетка положительно инвариантных множеств	162
5.7. База решетки положительно инвариантных подмножеств термодинамического дерева	164
5.8. Описание неравенствами положительно инвариантных подмножеств балансного многогранника	166
Глава 6. Локализация стационарных состояний открытых систем	169
6.1. Термодинамические оценки	—
6.2. Оценки, основанные на механизме реакции	176
6.3. Оценки предельных множеств	180
6.4. Простой пример	187
Приложение. Кинетика отбора	193
П.1. Демон Дарвина	—
П.2. Наследуемые переменные	194
П.3. Экстремальный принцип	197
П.4. Типичные свойства компактных множеств непрерывных функций и теоремы об отборе	200
П.5. Эффективность отбора: насколько велико предельное разнообразие?	204
П.6. Уравнения Охонина	209
П.7. Убывающие меры разнообразия	210
П.8. Обобщения	211
П.9. Автосинхронизация клеточного деления	215
П.10. Примечания	219
Литература	222
Заключение: что же дальше?	224

Александр Николаевич Горбань

ОБХОД РАВНОВЕСИЯ

**уравнения химической кинетики
и их термодинамический анализ**

Утверждено к печати Вычислительным центром
Красноярского филиала СО АН СССР

Редакторы издательства В. П. Дятлов, И. П. Зайцева
Художественный редактор Т. Ф. Каминина
Художник И. А. Пискун
Технический редактор С. А. Смородинова
Корректоры А. А. Пиоточий, Г. Д. Смоляк

ИБ № 23597

Сдано в набор 10.04.84. Подписано к печати 03.12.84. МН-01052. Формат 60×90¹/₁₆. Бумага типографская № 1. Обыкновенная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 14. Усл. кр.-отт. 14,2. Уч.-изд. л. 16,4. Тираж 1600 экз. Заказ № 149. Цена 2 р. 80 к.

Издательство «Наука», Сибирское отделение.
630099, Новосибирск, 99, Советская, 18.
4-я типография издательства «Наука».
630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.