

**Синергетика**

*От прошлого  
к будущему*

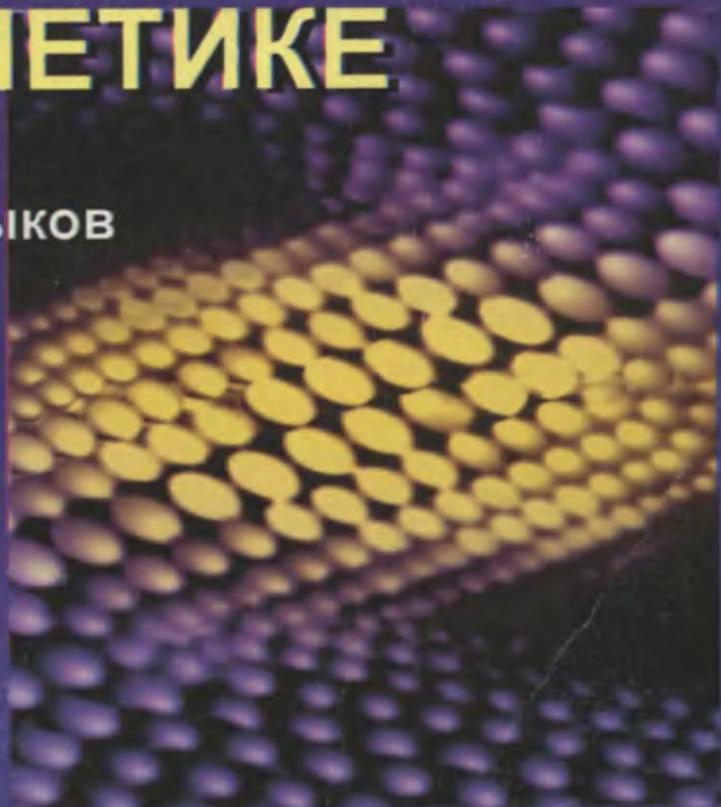


**МОДЕЛИРОВАНИЕ  
КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ  
В ХИМИЧЕСКОЙ  
КИНЕТИКЕ**

**В. И. БЫКОВ**



URSS



**В. И. Быков**

# **МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ**

Предисловие и послесловие  
профессора  
*Г. Г. Малинецкого*

Издание второе,  
исправленное и дополненное

МОСКВА



URSS

**Быков Валерий Иванович**

**Моделирование критических явлений в химической кинетике** / Предисл. и послесл. Г. Г. Малинецкого. Изд. 2-е, испр. и доп. — М.: КомКнига, 2006. 328 с. (Синергетика: от прошлого к будущему.)

В книге впервые дано изложение результатов систематического исследования математических моделей химических реакций, допускающих критические явления нетепловой природы в кинетической области (множественность стационарных состояний, гистерезисы стационарной скорости реакции, концентрационные автоколебания, медленные релаксации и т. п.). На основе концепции механизма реакции описаны общие подходы анализа нелинейных уравнений химической кинетики, отвечающих закрытым и открытым системам. Дана серия простейших типовых схем превращений, позволяющих интерпретировать критические явления и нестационарное поведение сложных (в том числе гетерогенных каталитических) реакций. Проведен анализ влияния различных макрокинетических факторов, флуктуаций и неидеальности на особенности проявления критических эффектов. Рассмотрены конкретные процессы гомогенного и гетерогенного окисления.

Для специалистов в области химической кинетики и катализа, математиков и инженеров, занимающихся математическим моделированием химических процессов и реакторов, а также преподавателей, аспирантов и студентов вузов физико-химического профиля.

Издательство «КомКнига». 117312, г. Москва, пр-т 60-летия Октября, 9.  
Формат 60 × 90/16. Бумага типографская. Печ. л. 20,5.

Отпечатано в ООО «ЛЕНАНД». 117312, г. Москва, пр-т 60-летия Октября, д. 11А, стр. 11.

10-значный ISBN, применяемый до 2007 г.:

**ISBN 5–484–00289–3**

Соотв. 13-значный ISBN, вводимый с 2007 г.:

**ISBN 978–5–484–00289–4**

© КомКнига, 2006

НАУЧНАЯ И УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА	
	E-mail: URSS@URSS.ru
	Каталог изданий в Интернете: <a href="http://URSS.ru">http://URSS.ru</a>
	Тел./факс: 7 (495) 135-42-16
	URSS Тел./факс: 7 (495) 135-42-46

356606 ID 32028



9 785484 002894 >

## **Оглавление**

От редакции . . . . .	6
Предисловие от редколлегии ( <i>Г. Г. Малинецкий</i> ) . . . . .	8
Предисловие ко второму изданию . . . . .	10
Предисловие автора . . . . .	12
Введение . . . . .	14
<b>Глава 1. Общий анализ . . . . .</b>	<b>18</b>
1.1. Задачи математического моделирования критических явлений в химической кинетике . . . . .	18
1.1.1. Экспериментальные предпосылки . . . . .	18
1.1.2. Задачи и методы моделирования . . . . .	21
1.2. Динамика закрытых химических систем и термодинамические функции Ляпунова . . . . .	34
1.2.1. Уравнения неидеальной кинетики . . . . .	34
1.2.2. Термодинамические функции Ляпунова . . . . .	40
1.2.3. Термодинамический критерий упрощения нестационарных кинетических моделей . . . . .	51
1.2.4. Построение термодинамических ограничений на динамику сложных химических процессов . . . . .	55
1.3. Особенности перехода от закрытых к открытым системам . . . . .	65
1.3.1. Уравнения кинетики для открытых систем . . . . .	65
1.3.2. «Слабо открытые» системы . . . . .	68
1.3.3. Стабилизация при большой скорости потока . . . . .	71
1.4. Условие существования критических эффектов нетепловой природы в открытых химических системах . . . . .	74
1.4.1. Условия единственности стационарных состояний . . . . .	74
1.4.2. Необходимое условие множественности стационарных состояний . . . . .	81
1.5. Поиск всех стационарных состояний . . . . .	83
1.6. Кинетический полином . . . . .	92
1.6.1. КП для одномаршрутного нелинейного механизма . . . . .	94
1.6.2. КП, молекулярность и кратность . . . . .	102
1.7. Релаксация линейных и нелинейных систем . . . . .	111
1.7.1. Личейный каталитический цикл . . . . .	113
1.7.2. Нелинейные системы . . . . .	118

<b>Глава 2. Простые модели</b> . . . . .	<b>123</b>
2.1. Типовые модели критических явлений нетепловой природы в кинетической области . . . . .	123
2.1.1. Простейшие модели без автокатализа . . . . .	124
2.1.2. Простейшие модели с автокатализом . . . . .	129
2.2. Число стационарных состояний для трехстадийных механизмов каталитических реакций . . . . .	134
2.2.1. Трехстадийный механизм (параллельный) . . . . .	134
2.2.2. Трехстадийный механизм (последовательный) . . . . .	144
2.3. Модель автоколебаний в реакции ассоциации . . . . .	149
2.4. Кинетический полином для простой модели каталитического триггера . . . . .	154
2.5. Линейные времена релаксации для типовых нелинейных механизмов . . . . .	157
2.6. Множественность стационарных состояний в реакции окисления СО на платине . . . . .	164
2.7. Особенности времен релаксации в реакции окисления СО на платине . . . . .	170
2.8. Модель автоколебаний при холоднопламенном окислении углеводородов . . . . .	174
2.8.1. Экспериментальные предпосылки . . . . .	175
2.8.2. Реактор идеального смешения . . . . .	177
<b>Глава 3. Осложняющие факторы</b> . . . . .	<b>185</b>
3.1. Сложность системы . . . . .	186
3.1.1. Влияние малого нелинейного маршрута на скорость каталитической реакции . . . . .	186
3.1.2. Двухцентровые механизмы . . . . .	189
3.2. Флуктуации . . . . .	192
3.3. Химическая неидеальность . . . . .	197
3.4. Критические эффекты в изотермическом реакторе . . . . .	204
3.4.1. Реактор идеального смешения . . . . .	204
3.4.2. Реактор идеального вытеснения . . . . .	208
3.5. Неизотермичность . . . . .	212
3.5.1. Температурные зависимости скорости реакции . . . . .	212
3.5.2. Периодическое управление температурой . . . . .	213
3.6. Диффузия . . . . .	217
3.6.1. Диссипативные структуры . . . . .	217
3.6.2. Макрокластеры на поверхности катализатора при окислении СО на Pt . . . . .	225
3.6.3. Фронтальные явления . . . . .	229
<b>Заключение</b> . . . . .	<b>236</b>

---

<b>Приложения. Математические средства . . . . .</b>	<b>239</b>
Приложение 1. Исключение переменных в системах нелинейных алгебраических уравнений . . . . .	239
Приложение 2. Алгоритмы анализа устойчивости и вычисления релаксационных характеристик . . . . .	247
Приложение 3. Построение параметрического портрета модели каталитического осциллятора . . . . .	252
Приложение 4. Параметрический анализ решений систем нелинейных уравнений . . . . .	263
Приложение 5. Имитационное моделирование процессов на поверхности катализатора . . . . .	265
Приложение 6. Об интервальном анализе уравнений химической кинетики . . . . .	269
Приложение 7. Методы численного интегрирования систем жестких уравнений химической кинетики . . . . .	273
Приложение 8. Основная теорема формальной химической кинетики . . . . .	280
<b>Литература . . . . .</b>	<b>282</b>
<b>Послесловие. Химия и синергетика в междисциплинарном контексте (Г. Г. Малинецкий) . . . . .</b>	<b>309</b>

## **От редакции**

Издательство URSS продолжает новую серию книг «Синергетика: от прошлого к будущему».

Синергетика, или теория самоорганизации, сегодня представляется одним из наиболее популярных и перспективных междисциплинарных подходов. Термин синергетика в переводе с греческого означает «совместное действие». Введя его, Герман Хакен вкладывал в него два смысла. Первый — теория возникновения новых свойств у целого, состоящего из взаимодействующих объектов. Второй — подход, требующий для своей разработки сотрудничества специалистов из разных областей.

Но это привело и к замечательному обратному эффекту — синергетика начала оказывать все большее влияние на разные сферы деятельности и вызывать все больший интерес. Сейчас этим подходом интересуются очень многие — от студентов до политиков, от менеджеров до активно работающих исследователей.

Синергетика прошла большой путь. Тридцать лет назад на нее смотрели как на забаву физиков-теоретиков, увидевших сходство в описании многих нелинейных явлений. Двадцать лет назад, благодаря ее концепциям, методам, представлениям, были экспериментально обнаружены многие замечательные явления в физике, химии, биологии, гидродинамике. Сейчас этот междисциплинарный подход все шире используется в стратегическом планировании, при анализе исторических альтернатив, в поиске путей решения глобальных проблем, вставших перед человечеством.

Название серии «Синергетика: от прошлого к будущему» тоже содержательно. Как говорил один из создателей квантовой механики, при рождении каждая область обычно богаче идеями, чем в период зрелости. Видимо, не является исключением и синергетика. Поэтому мы предполагаем переиздать часть «синергетической классики», сделав акцент на тех возможностях и подходах, которые пока используются не в полной мере. При этом мы надеемся познакомить читателя и с рядом интересных работ, ранее не издававшихся на русском языке.

«Настоящее» — как важнейший элемент серии — тоже понятно. В эпоху информационного шума и перманентного написания то заявок на гранты, то отчетов по ним, даже классики синергетики очень немного знают о последних работах коллег и новых приложениях. Мы постараемся восполнить этот пробел, представив в серии исследования, которые проводятся в ведущих научных центрах страны.

«Будущее...» — это самое важное. От того, насколько ясно мы его представляем, зависят наши сегодняшние усилия и научная стратегия. Прогнозы — дело неблагодарное, — хотя и совершенно необходимое. Поэтому ряд книг серии мы надеемся посвятить и им.

В редакционную коллегию нашей серии любезно согласились войти многие ведущие специалисты в области синергетики и нелинейной динамики. В них не следует видеть «свадебных генералов». В их задачу входит анализ развития нелинейной динамики в целом и ее отдельных областей, определение приоритетов нашей серии и подготовка предложений по изданию конкретных работ. Поэтому мы указываем в книгах серии не только организации, в которых работают эти исследователи, но и важнейшие области их научных интересов.

И, конечно, мы надеемся на диалог с читателями. При создании междисциплинарных подходов он особенно важен. Итак, вперед — в будущее.

В нашей серии уже вышло более двух десятков книг общим тиражом более сорока тысяч экземпляров. Серия начала издаваться на испанском языке. Однако мы уверены, что и самые глубокие проблемы синергетики, и самые интересные книги серии впереди.

*Редакционная коллегия серии  
«Синергетика: от прошлого к будущему»*

#### **Председатель редколлегии:**

*Г. Г. Малинецкий*, Институт прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН (сложность, хаос, прогноз).

#### **Члены редколлегии:**

*Р. Г. Баранцев*, Санкт-Петербургский государственный университет (асимптотология, семиодинамика, философия естествознания).

*А. В. Гусев*, Институт прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН (вычислительная гидродинамика, технологии, медицина).

*А. С. Дмитриев*, Институт радиоэлектроники РАН (динамический хаос, защита информации, телекоммуникации).

*В. П. Дымников*, Институт вычислительной математики РАН (физика атмосферы и океана, аттракторы большой размерности).

*С. А. Кащенко*, Ярославский государственный университет им. П. Г. Демидова (асимптотический анализ нелинейных систем, образование, инновации).

*И. В. Кузнецов*, Международный институт теории прогноза землетрясений и математической геофизики РАН (анализ временных рядов, вычислительная сейсмология, клеточные автоматы).

*А. Ю. Лоскутов*, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (эргодическая теория, билиарды, фракталы).

*И. Г. Поспелов*, Вычислительный центр им. А. А. Дородницына РАН (развивающиеся системы, математическая экономика).

*Ю. Д. Третьяков*, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (наука о материалах и наноструктуры).

*Д. И. Трубецков*, Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского (теория колебаний и волн, электроника, преподавание синергетики).

*Д. С. Чернавский*, Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН (биофизика, экономика, информация).

Наш электронный адрес — [synergy@keldysh.ru](mailto:synergy@keldysh.ru)

## ***Предисловие от редколлегии***

В нашей серии было издано много прекрасных книг, посвященных различным аспектам синергетики, написанных для разного круга читателей. Но даже среди них эта замечательная работа занимает особое место. Это долгожданная книга, которая связывает классическую химическую кинетику, методы нелинейной динамики и работы, которые ведутся на переднем крае высоких технологий, она позволяет заглянуть за горизонт современной науки.

Ее автор — один из ведущих, признанных в России и в мире специалистов по математическому моделированию химической кинетики. Он представляет Сибирскую школу, в которой этими проблемами занимаются несколько десятилетий и в которой был получен ряд результатов мирового уровня.

И тем труднее была задача Валерия Ивановича Быкова. В Заключении своей книги он сетует на то, что «трудно найти компромисс между обзором обзоров и обзором собственных результатов». На самом деле, его задача была еще сложнее — выделить главное, ясное, точное, задать систему координат и в ней определить место всего остального. При этом надо было дать читателю представление о «лесе», возможность полюбоваться озаренными ярким светом «опушками», дать план наиболее важных проложенных путей, но и упомянуть о «чащобе», «оврагах», «буреломе» и пока не пройденных дорогах.

И с этими задачами он справился блестяще. Он, как и многие авторы «Основ», «Начал», «Введений», сосредоточил внимание на элементарных сущностях, на наиболее ясных и простых результатах. Кроме того, для изложения общих свойств многих химических систем он выбрал простой, ясный и универсальный язык — язык математических моделей. В отличие от многих курсов и руководств он пошел не от химии к математике, а от математики к химии — от простого к сложному. Трудно представить, сколькими деталями и подробностями, милыми сердцу автора, при этом пришлось пожертвовать. Но эта работа сделана. Поэтому, надеюсь, его книга станет настольной у студентов и аспирантов — химиков, осваивающих химическую кинетику на современном уровне, у инженеров-технологов и исследователей, решивших опираться на методы математического моделирования. Этой книге подошло бы и другое название, например, «Математические основы химической кинетики». И, вероятно, эту работу не оставят своим вниманием и специалисты по прикладной математике.

Однако и «лес» в этой книге представлен достаточно обширно и конкретно. Тут и библиография, более чем из полутысяч наименований, и идеи, активно разрабатываемые исследователями на переднем крае науки. Превосходно изложен в «Приложениях» используемый в этой области математический инструментарий. Очень точно отобраны модели, иллюстрирующие обсуждаемые методы и результаты. Очень удачны, уместны и оригинальны «лирические,

исторические и литературные отступления», разбросанные по тексту. Поэтому и в кругу специалистов, очевидно, книга не пройдет незамеченной.

Наверно, пролистав книгу или детально изучив ее, читатель задумается, почему эта работа издается здесь и сейчас, и не было ли у автора и редакционной коллегии тайных мыслей и намерений. Признаюсь — и мысли, и намерения были. И мне кажется, что лучше признаться в них сразу, в Предисловии.

Начну издаека. В этом году отмечается вековой юбилей выдающегося советского математика Андрея Николаевича Тихонова. В его жизни было много важных дел и свершений: от уникальных расчетов для советского атомного проекта до разработки теории некорректных задач, от создания факультета вычислительной математики и кибернетики МГУ им. М. В. Ломоносова до основополагающих работ в области вычислительной математики. В течение многих лет он был заместителем директора по науке, а потом — директором Института прикладной математики вначале Академии наук СССР, затем — Российской академии наук. И среди его дел и сам он, и научное сообщество, работавшее в этой области, особенно подчеркивали создание по его инициативе «Журнала вычислительной и математической физики», быстро завоевавшего мировое признание.

Когда область исследований созрела, а научное сообщество готово и есть «критическая масса» идей, результатов, ученых, то создание журнала становится исключительно важным. Оно позволяет резко поднять общий уровень исследований, ведущихся в данной области в стране, а также выделить ключевые проблемы и на них сконцентрировать усилия. Это площадка для диалога специалистов и подготовки следующего поколения ученых.

На наш взгляд, математическое моделирование химических процессов в России давно находится на этой стадии. Кроме того, междисциплинарный анализ, использование компьютерных моделей сейчас позволяет химикам решать свои задачи гораздо эффективнее, дешевле и быстрее. Новый журнал мог бы называться «Математическая химия и химическая информатика». Такковы наши тайные мысли и планы. И прекрасная книга Валерия Ивановича Быкова — еще один весомый аргумент в пользу создания журнала и самоорганизации научного сообщества, работающего в этой замечательной области.

*Председатель редколлегии серии  
«Синергетика: от прошлого — к будущему»*

*Г. Г. Малинецкий*

## **Предисловие ко второму изданию**

Прежде всего мне хотелось бы поблагодарить редколлегию серии «Синергетика: от прошлого — к будущему» и лично ее председателя профессора Г. Г. Малинецкого за предоставленную возможность нового издания книги <sup>1)</sup>. Энтузиазм Георгия Геннадьевича и его профессиональная заинтересованность в свое время подвигли меня сделать достаточно трудоемкую работу — подготовить рукопись исправленного и дополненного издания монографии. Для меня это было непростым решением, так как со дня ее публикации уже прошло достаточно много лет и к настоящему времени накоплен большой объем новых результатов по математическому моделированию нелинейных и нестационарных явлений в кинетической области. Однако беседы с коллегами и друзьями убедили, что переиздание целесообразно. И для этого есть, по крайней мере, пять причин.

Первая причина — это вы, заинтересованный читатель. Надеюсь, что ваш круг достаточно широк и второе издание будет востребованным.

Вторая причина в естественном желании самого автора быть понятым и полезным симпатичным ему людям.

Третья причина носит вполне объективный характер, так как к настоящему времени для большого числа классических и новых химических систем экспериментально обнаружены критические явления тепловой природы. Если раньше они вызывали недоверие, то сейчас удивляются их отсутствию.

Далее, в последние годы можно констатировать, что современные технологии математического моделирования овладевают широкими массами исследователей (скорее наоборот, отчего сущность процесса математизации и информатизации не меняется). Поэтому можно надеяться, что книга сейчас более современна, чем в конце 80-х годов. Не хочется утверждать, что она на 20 лет опередила свое время, однако сейчас сей труд вполне объективно будет интересен большему числу читателей.

Наконец, подобно мольеровскому мешанину во дворянстве, узнавшему, что он всю жизнь говорил прозой, мы осознаем, что, исследуя уравнения химической кинетики, занимались синергетикой. Действительно, в основе синергетического подхода лежит не столько анализ сложных систем, сколько синтез системы в целом во всем многообразии составляющих ее физических, химических, биологических, социальных и подобных подсистем.

Кинетический подход, используемый нами, имеет удивительную универсальность и может служить отправной точкой для развития методологии исследования общей динамики взаимодействующих подсистем.

---

<sup>1)</sup> Быков В. И. Моделирование критических явлений в химической кинетике. М.: Наука, 1988. 263 с.

Во втором издании внесены необходимые исправления, сделаны некоторые сокращения в части представления результатов конкретных расчетов, но внесены дополнения в приложения и обсуждение результатов, имеющих общее значения, незначительно расширен список цитированной литературы.

Книга дополнена послесловием Г. Г. Малинецкого, которое написано неформально, заинтересованно и эмоционально, за что автор ему искренне благодарен.

Автор благодарен также С. Б. Цыбеновой за ее труд по подготовке текста рукописи монографии в электронном виде.

Москва, март 2006 г.

*В. И. Быков*

## ***Предисловие автора***

«Рассматривайте особенности — только они и имеют значение», — эти слова Гастона Жюлиа начинают свою книгу Жан Лере<sup>1)</sup>. И хотя в ней рассматриваются линейные уравнения, нам хотелось бы подчеркнуть, что изучение особенностей важно прежде всего для нелинейных задач. Очень часто сущность того или иного объекта с наибольшей полнотой можно познать, исходя из его поведения в экстремальной ситуации. Так и в химической кинетике наибольшую информацию о детальном механизме сложной реакции может дать, например, осуществление ее в нестационарных условиях или анализ некоторых критических точек стационарных зависимостей. В настоящее время интерес к различного рода нелинейным и нестационарным явлениям в химической кинетике определяется двумя моментами. С одной стороны, необходимостью интерпретации таких критических эффектов (множественность стационарных состояний, гистерезисные зависимости стационарной скорости реакции от параметров, автоколебания, диссипативные структуры, волновые процессы и т. д.), обнаруженных в изотермических условиях (в том числе в гетерогенно-каталитических реакциях). С другой стороны, потребностью развития теории нестационарной и нелинейной кинетики в связи с запросами развивающейся сейчас нестационарной химической технологии.

Важной составной частью в рассматриваемом круге вопросов является построение и анализ адекватных математических моделей. В настоящей книге представлена именно эта проблематика, связанная с общим анализом уравнений химической кинетики и выяснением условий существования критических эффектов, построением системы простых моделей и изучением на этих моделях особенностей влияния различных осложняющих физико-химических факторов.

По необходимости за пределами нашего изложения оказались вопросы конструирования соответствующей аппаратуры, организации измерений упомянутых явлений и их корректной физической интерпретации. Вне поля нашего внимания остались также проблемы, связанные с решением обратной кинетической задачи. Безусловно, все они заслуживают специального рассмотрения.

В качестве примеров в книге используются системы, характерные для кинетики гетерогенных каталитических реакций и газофазных реакций. Однако в силу значительной общности уравнений химической кинетики автор надеется, что ряд полученных результатов может быть полезен и в смежных областях.

Математические методы анализа критических явлений сейчас бурно развиваются, и вряд ли можно дать законченное изложение предмета. Например,

---

<sup>1)</sup> Лере Ж., Гординг Л., Котаке Т. Задача Коши. М.: Мир, 1967. 152 с.

весьма фрагментарно в книге затронуты вопросы анализа моделей диссипативных структур, волновых процессов и вообще бифуркаций в распределенных системах. Эта тематика, объединяющая синергетику и макрокинетику, также заслуживает отдельного развернутого изложения. Естественно, стиль нашего изложения далек от хрестоматийного. В значительной степени содержание книги отражает научные интересы автора.

Выполнение работ, результаты которых представлены в книге, было бы невозможно без участия сотрудников лаборатории математических задач химии ВЦ СО АН СССР в г. Красноярске (в настоящее время Институт вычислительного моделирования СО РАН) А. Н. Бочарова, С. Е. Гилева, А. Н. Горбаня, Л. П. Каменщикова, В. Ф. Кима, Т. П. Пушкаревой, а также аспирантов и преподавателей кафедры моделирования и оптимизации систем Красноярского государственного технического университета А. Н. Романова, А. А. Татаренко, Л. С. Троценко, С. Б. Цыбенковой. Отдельные результаты получены совместно с Л. А. Айзенбергом, Б. В. Алексеевым, Ю. Г. Зархиным, А. М. Кытмановым, М. З. Лазманом, А. Н. Ивановой, А. С. Михайловым, С. А. Покровской, К. Г. Шкадинским, А. И. Хибником, Г. С. Яблонским. В физико-химической постановке некоторых задач и обсуждении результатов принимали участие В. И. Димитров, В. И. Елохин, А. А. Иванов, М. Г. Слинько, Я. Ю. Степанский, Г. С. Яблонский.

В написании некоторых математических приложений к книге приняли участие Б. В. Алексеев, Б. С. Добронез, Е. А. Новиков, А. И. Хибник.

Автор особо благодарен Александру Николаевичу Горбаню и Григорию Семеновичу Яблонскому за многолетнее плодотворное сотрудничество.

Отдельные разделы книги обсуждались с В. В. Азатыном, В. В. Барелко, Г. К. Боресковым, А. И. Вольпертом, Б. В. Вольтером, А. М. Гришиным, В. И. Димитровым, А. Н. Ивановой, С. Л. Киперманом, Г. П. Корнейчуком, А. Т. Лукьяновым, З. А. Мансуровым, Ю. Ш. Матросом, А. А. Манташяном, А. Г. Мержановым, В. С. Музыкантовым, И. П. Мухленовым, Л. И. Розоноэром, В. И. Савченко, М. Г. Слинько, Ю. С. Снаговским, Р. И. Солоухиным, С. И. Худяевым, К. Г. Шкадинским, Н. Н. Яненко. Им, а также другим, здесь, быть может, не упомянутым, автор выражает свою искреннюю признательность.

## **Введение**

Понимание химической реакции как динамической системы восходит еще к Вант-Гоффу. Современное представление о химической кинетике базируется на фундаментальных работах Н. Н. Семенова, Я. Б. Зельдовича, Д. А. Франк-Каменецкого. В последние годы можно наблюдать новый подъем интереса к нестационарным и нелинейным явлениям в химической кинетике. К ним относятся, прежде всего, множественность стационарных состояний и автоколебания (часто эти явления называют критическими). Для гомогенной ситуации наиболее широко известна реакция Белоусова—Жаботинского, открытие которой стало важным стимулом для широкой теоретической школы И. Пригожина. В гетерогенных каталитических реакциях критические явления в кинетической области нетепловой природы были обнаружены Г. К. Боресковым, М. Г. Слинько и к настоящему времени уже накоплен значительный экспериментальный материал такого рода (в том числе В. В. Барелко, В. В. Городецкий, М. М. Слинько и др.). Аналогичные эффекты имеют место и в процессах горения в присутствии катализаторов, где значительная роль гетерогенной составляющей уже вполне доказана (например, в работах В. В. Азатяна и сотрудников). Эта сторона проблемы стала одной из основных экспериментальных предпосылок для данной работы. Другим ее стимулом явилось развитие в последнее время нестационарных способов осуществления химических процессов. Целенаправленное изменение управляющих параметров во времени в ряде случаев приводит к существенным выгодам как экономического, так и технологического порядка. Вынужденное изменение параметров состояния в широких пределах диктует необходимость изучения нестационарной кинетики с учетом возможных нелинейных эффектов.

Методической базой исследования является метод математического моделирования, нашедший широкое применение в химической физике. В рамках этого подхода строятся и анализируются соответствующие кинетические модели, которые представляют собой системы нелинейных дифференциальных уравнений. На общем фоне интенсивного внедрения математических методов и ЭВМ в химию (вполне обоснованно уже можно говорить о становлении химической информатики и математической химии) представляется, что химическая кинетика стала одной из самых плодотворных в этом смысле областей. Общность, широта и содержательность возникающих здесь задач привлекла значительные математические силы. Их контакт с заинтересованными физиками и химиками обусловил существенное продвижение как в понимании нелинейной природы химического превращения, так и в развитии новых математических средств. Совокупность полученных к настоящему времени результатов в очерченной области позволяет говорить о развитии нового научного направления — математической теории нелинейных и нестационарных явлений нетепловой природы в кинетике

сложных химических реакций, включающей общий анализ, развитие простых моделей, исследование влияния отдельных макрокинетических факторов и неидеальности на особенности динамики химических реагирующих систем, разработку специальных математических методов и программного обеспечения.

Кратко охарактеризуем содержание книги. Основной ее материал естественным образом разбит на три части — общий анализ, простые модели и усложняющие факторы.

В первой главе при анализе закрытых химических систем дается наиболее общая (из разумных) форма записи кинетического закона отдельной стадии. Исходя из энтропии идеального газа, в явном виде выписаны термодинамические функции Ляпунова для различных классических условий осуществления процесса. Наличие последних гарантирует термодинамическую корректность уравнений химической кинетики — при заданных балансах положительное равновесие единственно и устойчиво внутри многогранника реакции и имеет тип «узел». Аппарат термодинамических функций Ляпунова позволяет получить ряд конкретных результатов: исследовать линейную окрестность равновесия, построить термодинамические ограничения на динамику системы, дать термодинамический критерий значимости отдельных стадий химического превращения, выявить особенности перехода от закрытых к открытым системам. В частности, при анализе задачи линеаризации установлена связь между временами релаксации и равновесными потоками — величинами, измеряемыми в экспериментах разного типа.

Особенности критических эффектов изучаются для открытых систем. Здесь центральным пунктом является доказательство квазитермодинамичности (стационарное состояние единственно и устойчиво в целом) реакций без стадий взаимодействия различных веществ. Поэтому для описания критических явлений необходимо привлекать схемы, содержащие стадии типа  $X + Y \rightarrow \dots$ . Наличие таких стадий является необходимым условием существования критических явлений в кинетической области.

Здесь же излагается новая концепция кинетического полинома — новой формы представления уравнения стационарности сложной реакции. Сведение этой системы в общем случае нелинейных уравнений к одному относительно скорости реакции позволяет записать уравнение стационарности в терминах измеряемой в эксперименте величины — стационарной скорости реакции. Анализ кинетического полинома позволяет получить ряд содержательных результатов, в частности установить связь между стехиометрическими числами, молекулярностью и кратностью сложной реакции.

При анализе проблемы химических релаксаций получены оценки времен релаксации для одномолекулярного линейного  $n$ -стадийного механизма и выделена специфика медленных релаксаций и критических замедлений для нелинейных систем.

Во второй главе приведена серия типовых моделей изучаемых критических явлений: гистерезисов стационарной скорости реакции при изменении

параметров <sup>1)</sup>, автоколебаний и т. п.). Эти модели являются простейшими, как по нелинейности, так и по числу переменных. Предложены схемы превращений (с автокатализом и без него), кинетические модели для которых допускают при  $T = \text{const}$  несколько стационарных состояний и автоколебания. Получены оценки числа стационарных состояний для трехстадийных механизмов общего вида. Выделены случаи трех и пяти стационарных состояний. Кроме того, дан параметрический анализ достаточно простой модели автоколебаний в реакции ассоциации, а также проведено исследование различных асимптотик линейных времен релаксаций в упомянутых типовых моделях.

В главе 3 выявлена роль различных макрокинетических факторов и неидеальности в проявлении критических эффектов, прежде всего, множественности стационарных состояний. На моделях изучено влияние широкого спектра физических факторов, осложняющих наблюдение критических явлений на кинетическом уровне. Так, указаны возможные особенности динамики реакторов идеального смешения и вытеснения при протекании в них реакции, допускающей несколько стационарных состояний в изотермических условиях. Показано, что вблизи критических условий заметное влияние могут оказывать даже малые флуктуации. В сложной реакции может существенную роль играть малый по скорости нелинейный маршрут. Значительное усложнение наблюдаемой картины может произойти при протекании каталитической реакции на двух видах активных центров. Большое разнообразие проявления химической нелинейности связано с диффузией. Здесь в системе появляется новое качество — распределенность, дающая возможность возникновения пространственных структур и фронтальных явлений. В первом случае на примере простейшего каталитического триггера вскрыт один из механизмов появления неоднородных стационарных состояний — «диссипативных структур». Во втором — показана специфика фронтальных явлений в системах с гистерезисом: в зависимости скорости распространения волны от параметра появляется целый интервал нулевых значений скорости фронта. Приведенные рассуждения показывают, что стоячий фронт является устойчивой структурой.

Из конкретных систем в книге рассматриваются модели реакции гомогенного окисления водорода (в главе 1 в связи с задачей построения термодинамических ограничений на сверхравновесный состав), горения углеводорода и каталитического окисления CO. В эксперименте по изучению характеристик холодногопламенного горения углеводородов, поставленном Я. Ю. Степанским в Институте физической химии им. Л. В. Писаржевского АН УССР, были обнаружены автоколебательные режимы протекания процесса. В главе 2 даны

---

<sup>1)</sup> Интересным «открытием» в свое время поделился с нами В. Ф. Малахов. Наблюдательность экспериментатора и привычка научного сотрудника пить чай позволили ему предложить очень простую аналогию явления гистерезиса. При мытье посуды им было замечено, что если чашку, наполненную водой, подставить под струю воды и затем, постепенно открывая кран, увеличивать ее напор, то вся вода может выплеснуться (произойдет перескок из одного стационарного состояния в другое). При закручивании крана чашка вновь будет полной при существенно меньшем напоре струи. Здесь и далее в примечаниях для облегчения участи читателя нашего достаточно математизированного текста мы делаем своего рода лирические, исторические и литературные отступления.

соответствующие модели и показано, что расчетные зависимости характеристик горения хорошо согласуются с экспериментом. Эти результаты могут послужить основой для калибровки будущего прибора экспресс-анализа детонационных свойств бензинов.

При анализе кинетической модели окисления СО на платине (глава 2) дан эффективный алгоритм построения области множественности стационарных состояний в пространстве парциальных давлений и температуры. При анализе переходных режимов в этой системе выявлены особенности времен релаксации, связанных с бифуркациями стационарных состояний при варьировании параметров, а также при изменении начальных условий. Для реальных значений параметров и констант модели (констант скорости стадий и коэффициентов диффузии) даны оценки размеров возможных макрокластеров на поверхности катализатора. Вскрыт механизм диффузионного сужения наблюдаемого гистерезиса стационарной скорости реакции (глава 3). Полученные результаты могут быть полезны при подготовке катализатора дожигания СО и при оценке размеров локальных возмущений, которые не отразятся на его стабильной работе<sup>2)</sup>.

В приложении к монографии сосредоточен основной методический материал. Здесь дано описание ряда нетрадиционных алгоритмов, которые уже используются или использование которых будет полезно при численном и качественном анализе уравнений химической кинетики. Это схема исключения неизвестных из систем нелинейных алгебраических уравнений; алгоритмы построения зависимостей от параметра решений таких уравнений; модифицированные алгоритмы анализа устойчивости и расчета релаксационных характеристик для сосредоточенных систем; краткие сведения о методах интегрирования «жестких» систем уравнений и интервального анализа; ряд других вспомогательных математических средств.

В книге принята тройная нумерация формул. Первая цифра означает номер главы, вторая — номер раздела, третья — номер формулы в этом разделе.

---

<sup>2)</sup> Мы специально здесь ограничили себя в описании результатов исследования конкретных систем. Главной нашей целью было понимание природы критических явлений. Часто бывает, что «за деревьями леса не видно», — за большим объемом вычислений или конкретных измерений не видна сверхзадача исследования. Представляется, что триумвират «общий анализ — простые модели — осложняющие факторы» характеризует достаточно универсальную схему любого научного подхода, том числе и в химической кинетике.

## Глава 1

### **Общий анализ**

*А и Б сидели на трубе.  
А упало, Б пропало.  
Кто остался на трубе?*

Слова народные

В данной главе с общих позиций будут рассмотрены математические модели закрытых и открытых гомогенных химических систем. В первом случае с использованием термодинамических функций Ляпунова будет показано, что предельное (при  $t \rightarrow +\infty$ ) поведение системы относительно простое (положительное равновесие при заданных балансах единственно и устойчиво), поэтому интерпретация критических явлений должна осуществляться в рамках моделей открытых систем. Для последних удастся выделить достаточно широкий класс систем, обладающих «квазитермодинамическим» поведением — это реакции без взаимодействия различных веществ. Тем самым для описания критических эффектов в кинетической области и в изотермических условиях необходимо привлекать специальные нелинейные модели, отвечающие нелинейным механизмам химического превращения с реакциями типа  $X + Y \rightarrow \dots$ .

#### **1.1. Задачи математического моделирования критических явлений в химической кинетике**

*Нашей историей можно гордиться, стыдиться и ужасаться.*

Б. В. Вольтер  
([www.cniica.ru](http://www.cniica.ru))

##### **1.1.1. Экспериментальные предпосылки**

Критические явления привлекают большое внимание исследователей (теоретиков и экспериментаторов), работающих в области химической кинетики. По значимости их можно сравнить с фазовыми переходами в классической физике (иногда употребителен термин «кинетические фазовые переходы»).

Историю исследования критических явлений можно условно разбить на несколько периодов. Первый из них — (от 80-х гг. XIX в. до 20-х гг. XX в.) начальный — целиком связан с именем Вант-Гоффа. Его по праву можно считать «вант-гоффовским». Н. Н. Семенов, комментируя книгу

Вант-Гоффа [126], пишет: «При ее чтении возникает такое ощущение, будто его (т. е. Вант-Гоффа) больше интересовали причины ненормального хода реакции, выяснение причин возмущающего действия, чем дальнейшее углубление представлений о нормальном течении, которое он считал в сущности самоочевидным...». Вант-Гофф уделяет в 3 раза больше места ненормальному поведению реакции [355, с. 7]. Именно Вант-Гофф стал изучать скорости превращения в системах, ставших позднее классическими объектами для исследования критических явлений, прежде всего в реакции окисления водорода («влажная гремучая смесь»). Именно Вант-Гофф особое внимание обращал на «химическую индукцию» или «первоначальное ускорение». Следует отметить, что развитию химической кинетики предшествовало открытие катализа — резкого изменения скорости превращения под действием особых веществ — катализаторов (И. В. Деберейнер, Г. Деви). Понимание катализа как специфического феномена несомненно способствовало повышению внимания к критическим явлениям<sup>1)</sup>.

Второй этап изучения критических явлений можно назвать «цепным» (20–40-е гг.). Он связан с развитием теории горения. Н. Н. Семенов и С. Хиншельвуд создали теорию разветвленных цепных реакций (см. [356]). Основопологающий вклад на этом этапе сделан также Я. Б. Зельдовичем и Д. А. Франк-Каменецким (см. классическую монографию [394]). Состояние теории горения к началу 80-х гг. XX в. представлено в [212]. Модельными системами, которые детально изучались в это время, были гомогенные реакции окисления водорода, СО, фосфора, а также ряда органических соединений.

Следующий этап (40–50-е гг.) — «инженерный», связан с осмыслением критических явлений, полученных в практике инженерной химии (Chemical Engineering Science). Здесь следует назвать имена Я. Б. Зельдовича и Д. А. Франк-Каменецкого, а также Р. Ариса, получивших важные результаты при анализе процессов в пористых средах (методическую сторону вопроса см. в [443]), Б. В. Вольтера и И. В. Сальникова [153], М. Г. Слинько [359]. К этому же направлению, имеющему важное прикладное значение, примыкают и работы по теории горения конденсированных сред — А. Г. Мержанов [294], Б. В. Новожилов [311], Я. Б. Зельдович, О. И. Лейпунский, В. Б. Либрович [214], а также самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [293].

Третий этап, который, по-видимому, вполне уже сформировался — «каталитический». Он начался в 50-е гг. и характеризуется большим количеством экспериментальных данных по критическим эффектам, открытым в различных каталитических системах. С одной стороны, была неопровержимо показана

<sup>1)</sup> Автор благодарен Б. В. Вольтеру, показавшему очень интересную книгу, изданную еще до войны: *Шемякин Ф. М., Михалев П. Ф.* Физико-химические периодические процессы. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1938. 178 с. В этой монографии, к сожалению, мало известной последующему поколению исследователей, подведен промежуточный итог наблюдений периодических физико-химических процессов. Библиографический список здесь насчитывает более 900 наименований. Представляется, что этот труд должен занять достойное место в истории химических колебаний. В частности, химическая кинетика еще ждет своего летописца — люди и модели от А до Я (от Азата до Яблонского).

на возможность автоколебаний в гомогенных каталитических системах. Стала уже классической реакция Белоусова—Жаботинского — окисление лимонной кислоты броматом (катализатор — ионы церия), в которой были найдены колебания [202]. В свете этих данных исчезло сомнение в корректности автоколебаний скорости, полученных еще в 20-е гг. в так называемой реакции Брэя—Либхафски (каталитическое разложение перекиси водорода нодатом калия в кислой среде). Среди экспериментаторов и теоретиков возник живой интерес к автоколебательным химическим реакциям. Брюссельская школа во главе с И. Р. Пригожиным и ее последователи в США создали простые автокаталитические модели, качественно описывающие автоколебания — «брюсселятор» и «орегонатор» [160, 308]. Экспериментально найдены различные химические «осцилляторы», в том числе работающие и без ионов металла, «неметаллические» [428]<sup>2)</sup>.

С другой стороны, были открыты критические явления в гетерогенных каталитических реакциях, имеющих прикладное значение. Еще в начале 60-х гг. Г. К. Боресков и М. Г. Слинько нашли множественность стационарных состояний в реакции окисления водорода на никелевом катализаторе [63]. Дэвис (США), видимо, наблюдал аналогичные явления еще в 30-е гг., однако его данные были восприняты с недоверием (см. [160, с. 183]). В. В. Барелко и Ю. Е. Володин с помощью разработанного ими электротермографа показали существование чисто кинетических эффектов для ряда гетерогенно-каталитических реакций (окисления аммиака, водорода и этилена [45]). Они же показали и существование автоволновых явлений в гетерогенном катализе [42, 137].

В гетерогенно-каталитических реакциях были открыты автоколебания скорости — в реакции окисления СО на платине [450, 497], в реакции окисления водорода на никеле [52] и др. Обзорные данные о критических явлениях в этих системах, полученных к концу 70-х гг., можно найти в [437] — по множественности стационарных состояний, в частности для модельной системы  $(\text{CO} + \text{O}_2)/\text{Pt}$ , в [363, 364, 487, 505] — по автоколебаниям. Экспериментальный материал по явлениям самоорганизации в различных неравновесных физико-химических системах дан в одной из глав [329].

Количество сведений о критических явлениях постоянно возрастает, получены и принципиально новые факты. Например, эти феномены найдены теперь в области высокого вакуума (см. [480]), в то время как подавляющее большинство таких фактов относится к области нормальных давлений. Получены и критические явления в реакциях, катализируемых окислами [301].

Сейчас, по-видимому, мы стоим на пороге нового этапа понимания критических явлений. Черты этого этапа еще не определены окончательно. Мы бы назвали его «синергетическим» [399]. Именно сейчас выясняется, с одной стороны, многообразие критических явлений, зависящих от физико-химической специфики системы; с другой стороны, их общность, связанная с единой причиной — нелинейностью сложной химической реакции.

<sup>2)</sup> Здесь уместно привести еще один афоризм Болеслава Владимировича Вольгера: «Добиться успеха в России можно только за рубежом». Не будем развивать и интерпретировать эту мысль. Она сама по себе красива, многозначительна и исторически выстрадана.

Так, в гетерогенном катализе новый экспериментальный материал свидетельствует:

- в критических явлениях большую роль играют процессы структурообразования (см., например, работу Эртла и сотр. [473]);
- в этих процессах, по-видимому, играют большую роль как латеральные взаимодействия молекул, определяющие появление микроструктур, так и процесс поверхностной диффузии, от которого зависит образование макроструктур;
- в ряде случаев существенно гомогенное продолжение гетерогенной каталитической реакции [232];
- в ходе гомогенно-гетерогенной реакции эффективность гетерогенного обрыва может существенно меняться; эти изменения обуславливаются нелинейным характером гетерогенного обрыва, как показано в цикле работ В. В. Азатяна (см., например, [2]), и со своей стороны могут сильно влиять на кинетику процесса в целом;
- синергетика активной поверхности требует своего осмысления и обобщения в рамках общей теории явлений на поверхности (Surface Science) и макрокинетики.

### 1.1.2. Задачи и методы моделирования

Интерпретация экспериментальных данных, характеризующихся нетривиальной динамикой, не может быть дана вне нестационарных моделей, вне понимания химической реакции как сложной нелинейной динамической системы.

Необходимость построения кинетических моделей, учитывающих нестационарность катализатора, диктуется и запросами современной химической технологии [358, 359]. Это важно для моделирования процессов с нестационарным поведением, обусловленным изменением активности катализатора. Учет нестационарности необходим для анализа реакторов с псевдосжиженным слоем катализатора, где может не успевать устанавливаться квазистационарное по отношению к составу реакционной среды состояние активной поверхности частиц катализатора. Без информации такого рода невозможен расчет переходных режимов и решение проблем регулирования. Эти исследования тем более важны в свете перспектив «сознательно» нестационарных технологических режимов, в частности, с программируемым изменением параметров управления [66, 292].

Важной составной частью в рассматриваемом круге вопросов является проблема построения и анализа математических моделей динамики химических реакций [436]<sup>3)</sup>. Эти модели представляют собой системы дифференциальных уравнений, в большинстве случаев нелинейных. К настоящему

<sup>3)</sup> Монографии [436, 437] были объединены, переведены на английский язык и опубликованы в *Comprehensive Chemical Kinetics*, Vol. 32 (Ed. R. G. Compton): *Yablonskii G. S., Bykov V. I., Gorban A. N., Elokhin V. I. Kinetic Models of Catalytic Reactions*. Elsevier: Amsterdam, 1991. 400 p. Интересна рецензия на эту монографию: W. Henry Weinberg (University of California, Santa Barbara). *Journal of the American Chemical Society*. Vol. 114. № 13. 1992.

времени выполнено много работ по построению стационарных кинетических моделей промышленных каталитических реакций [242, 382], однако некоторые фундаментальные вопросы теории стационарного и нестационарного протекания химической реакции недостаточно изучены. Например, уже отмечавшийся вопрос о числе стационарных состояний и их устойчивости. Анализ динамических моделей требует привлечения качественной теории дифференциальных уравнений [209, 365]. Использование специфики химических систем позволяет в ряде случаев значительно продвинуться в понимании общих закономерностей нестационарного протекания реакции. Из первых работ в области математических основ динамики химических реакций выделим работы Я. Б. Зельдовича [210], И. Пригожина [160] и далее: Крамбек [508], Файнберг [477]; цикл работ Хорна и Джексона [492–494], Вольперта с сотр. [133, 143, 144, 146]; Перельсона и Остера [515, 517]. Важную роль в развитии математических моделей химической кинетики и реакторов принадлежит Р. Арису. Еще в обзоре [442], охватившем более двухсот работ по математическим вопросам кинетики, им была сделана попытка очертить границы области и сформулировать программу исследований. Его монография [443] является наиболее полной сводкой результатов работ по математическому анализу явлений диффузии и реакции в пористых катализаторах. Анализ нелинейных моделей химических реакторов, в частности таких особенностей как множественность стационарных состояний, представлен в [27, 444].

Проблематика, связанная с качественным анализом и расчетом нестационарных и нелинейных кинетических моделей для сложных каталитических реакций, находится в состоянии быстрого развития. Можно констатировать, что актуальность исследований нестационарных явлений в химической кинетики, в том числе гетерогенной каталитической, объясняется следующими факторами:

- 1) необходимостью интерпретации экспериментальных данных, демонстрирующих «сложное» динамическое поведение;
- 2) запросами современной химической технологии.

### *Основные уравнения кинетики*

Исходным пунктом в формальной химической кинетике является понятие механизма реакции. В узком смысле слова механизм — это совокупность стадий химического превращения с заданным кинетическим законом стадии.

Нестационарная кинетическая модель, отвечающая заданной схеме превращений имеет вид

$$\dot{c} = \mathbf{W}(c), \quad (1.1.1)$$

где  $\dot{c} = dc/dt$ ,  $c$  — вектор концентраций реагентов,  $w$  — вектор скоростей реакций, входящих в данный механизм,  $\mathbf{W}$  — матрица, составленная из стехиометрических коэффициентов отдельных стадий [436].

Уравнения (1.1.1) представляют собой основные уравнения нестационарной кинетики. Тот или иной класс кинетик задается видом

$$w(c) = w^+(c) - w^-(c).$$

Чаще всего это зависимости закона действия масс, хотя могут рассматриваться и более общие виды функций  $w^\pm(c)$ , например, модели неидеальных химических систем — модели Марселена—де Донде [27, 458, 477, 520]. Наиболее общий из разумных вид кинетического закона отдельной стадии  $w^\pm(c)$  рассмотрен в [168]. Динамика таких закрытых систем изучается далее методом термодинамических функций Ляпунова.

Система (1.1.1) является математической моделью закрытой химической системы. Если по каким-либо веществам осуществляется обмен с окружением, то в (1.1.1) должны быть дописаны в соответствующих уравнениях слагаемые  $q^0 - vc$ , где  $q^0$  — количество вводимого вещества,  $v$  — скорость отвода реагентов.

Для описания динамики химических реакций представляется перспективным язык теории графов, который получил широкое распространение при исследовании линейных химических систем в стационарных условиях. В общем нелинейном случае сложной химической реакции соответствует некоторый двудольный граф. Анализ систем обыкновенных дифференциальных уравнений на графах посвящен цикл работ Вольперта с сотр. [143, 145], а также Хорна [493], Кларка [471]<sup>4)</sup>.

#### *Прямая и обратная кинетические задачи*

В рамках заданного класса кинетики  $w(c)$  решаются прямая и обратная кинетические задачи. В первом случае производится расчет состава многокомпонентной регулирующей смеси на основе заданной кинетической модели (стационарной или нестационарной) с известными величинами констант скоростей стадий, полученных из теоретических соображений или независимых специальных экспериментов. Важность определения констант скоростей элементарных стадий неоспорима [186, 252]. Решение прямой задачи для модельной реакции окисления водорода в нестационарных условиях с механизмом, включающем до 30 стадий, проводится в работах [189, 190]. Современные вычислительные средства позволяют решать прямые задачи намного большей размерности. Так, в работе [474] приведены результаты расчета кинетики реакции с более чем 200 компонентами. Детальный численный эксперимент, проводимый в последнее время, показывает большое разнообразие

<sup>4)</sup> Надо сказать, что уравнения химической кинетики являются благодатным объектом исследования для математиков. С одной стороны, этот класс дифференциальных уравнений обладает своей спецификой, при их анализе могут быть получены содержательные результаты. С другой стороны, он является достаточно общим. Например, в том смысле, что множество уравнений химической кинетики всюду плотно во множестве динамических систем. С этим легко согласиться, вспомнив, что на любом конечном отрезке времени всякая достаточно гладкая динамическая система может быть аппроксимирована с любой наперед заданной точностью динамической системой, правые части которой представляют собой конечный ряд Тейлора. Если после этого воспользоваться теоремой Е. М. Корзухина (о возможности аппроксимации динамической системы с полиномиальными правыми частями системой уравнений химической кинетики, правые части которой в простейшем случае закона действующих масс являются специальными полиномами, о значащими заданной схеме превращений), то справедливость высказанного предположения становится вполне реальной.

нестационарного поведения реакции. Это вызвано сложностью и нелинейностью кинетической модели, а также резким различием констант скоростей элементарных стадий. В системах возникает иерархия времен релаксации различных веществ. При этом методы квазистационарных и даже частично квазистационарных концентраций имеют существенно ограниченную область применения. В связи с этим особое значение приобретают методы качественного анализа моделей. Предварительное исследование общих свойств уравнений и некоторые априорные оценки дают возможность целенаправленно проводить конкретные расчеты и более осмысленно интерпретировать полученный числовой материал.

При решении обратной кинетической задачи осуществляется восстановление на основе экспериментальных данных вида кинетической модели, дискриминации гипотез и оптимизации [369]. Неоднозначность решения обратной задачи вынуждает исследователей со скепсисом [390] относиться к физико-химическому смыслу значений констант, полученных таким образом. Тем не менее в практических расчетах химических реакторов оказывается необходимым использовать эти кинетические модели [72]. Следует знать, что универсального алгоритма решения обратной кинетической задачи не существует. Ее решение в каждом конкретном случае осуществляется «штучным» образом с привлечением всего опыта использования различных методов идентификации, а также с учетом специфики того класса задач, к которому принадлежит данная [371]. Примером физически осмысленного подхода явилось определение параметров на основе релаксационных методов, развитых М. Айгеном и сотр. [6]. Однако разработанная здесь техника справедлива лишь в линейном приближении и является эффективной для систем малой размерности. Как и при решении прямой задачи, здесь также важно знание общих свойств используемых кинетических моделей. Например, для описания критических эффектов бесполезно привлекать линейные системы, более того, для этого нужна нелинейность специального типа [436].

#### *О физических требованиях к математической модели*

Кинетическая модель является основой математического моделирования химических реакторов. Поэтому первостепенное значение приобретает как физико-химическое обоснование модели, так и исследование ее физической корректности. Например, если реакция осуществляется в закрытой системе, то к математической модели предъявляются следующие физические требования [391]:

- 1) общая масса системы не меняется (закон сохранения массы);
- 2) отрицательные концентрации не могут существовать;
- 3) скорость реакции выражается через концентрации согласно определенному кинетическому закону, например, закону действия масс;
- 4) существует положительная точка детального равновесия [436];
- 5) при заданных балансах равновесие единственно и устойчиво в целом (система с любого начального состояния стремится к равновесию);

- б) существует функция состояния системы, аналогичная функции свободной энергии, обладающая свойством диссипации.

Отметим здесь важное обстоятельство, которое, по-видимому, в настоящее время недостаточно точно представляется исследователям. Действительно, необходимо, чтобы кинетические характеристики удовлетворяли определенным физико-химическим требованиям. В этих случаях говорят об аксиоматике химической кинетики (Дж. Уэй и Ч. Претер [391], Ф. Крамбек [508]). Однако сколь полной должна быть совокупность таких требований? Что мы должны требовать от кинетической модели заранее, а какие характеристики она обеспечит сама, без предварительного навязывания? Для ответа на эти вопросы необходимо использование современной техники математического исследования, в частности, качественной теории дифференциальных уравнений. Так, для сложной химической реакции, осуществляющейся в закрытой системе и удовлетворяющей закону действия масс, необходимы лишь первое и четвертое требования — постоянство массы и детальное равновесие. Остальные характеристики системы являются следствием свойств модели [133, 508]. Для моделей Марселена—де Донде, обобщающих модели закона действия масс, минимальная совокупность аксиом сформулирована в работах [13, 117]. Важно следующее. С одной стороны, не всякая выбранная из кажущихся нам разумными соображений кинетическая модель будет автоматически удовлетворять естественным физико-химическим требованиям, аналогичным приведенным выше. Это еще надо доказать. К тому же доказательства с математической точки зрения зачастую не тривиальны. Примером тому служит поставленная А. И. Вольпертом проблема граничных точек равновесия [144, 164]. С другой стороны, если задаются такие требования и они заранее предъявляются к модели, может оказаться, что их совокупность избыточна. Лишние требования могут мешать качественному пониманию собственного поведения системы. Детальное изложение требований, которым должны удовлетворять кинетические модели, приводится в работе [452]<sup>5)</sup>.

#### *Задачи исследования динамики*

Основными задачами анализа динамики системы являются:

- 1) исследование существования стационарных состояний и их числа (единственность или множественность);
- 2) анализ устойчивости этих состояний в «малом» или в «большом» — с помощью, например, аппарата функций Ляпунова;
- 3) исследование поведения реакции в различных пространствах:

<sup>5)</sup> Нам представляется, что успехи математического моделирования не должны сдерживать усилия по развитию методов и средств аналогового моделирования, которое обладает рядом своих преимуществ — наглядностью, единством физико-химических процессов и др. Метод аналогий может найти широкое использование в химии и химической кинетике в частности. Например, равновесие в симплексе реакции может определяться как центр тяжести масс, помещенных в вершинах симплекса. Возможна и гидродинамическая аналогия химического равновесия. Физической моделью локальной неустойчивости и хаотического поведения может служить движение частиц в жидкости, отталкивающей (несмачиваемой) эти частицы и т.д.

- а) фазовом, (например, в координатах «концентрация—концентрация»);
- б) динамическом («концентрация—время»);
- в) параметрическом («стационарная скорость реакции—температура, парциальные давления реагентов» и др.).

Построение фазовых портретов систем позволяет представить решение в целом и определить:

- а) характер стремления системы к стационарному состоянию (тип особой точки — фокус, узел, седло и т. п.);
- б) области притяжения устойчивых периодических решений, отвечающих предельным циклам (возможность автоколебаний).

При рассмотрении системы во времени выделяются «быстрые» и «медленные» вещества, определяются времена их релаксации к стационарным концентрациям и характер установления. Такое исследование кинетических характеристик процесса, например, скорости реакции, может дать значительно большую информацию о процессе по сравнению с его стационарным поведением. Изучение нестационарной кинетики каталических реакций привело к возникновению новых методик проведения кинетического эксперимента (см. обзоры [449, 478]). Тем не менее в настоящее время чрезвычайно мало работ, в которых измерялось бы в ходе реакции изменение состава не только реакционной смеси, но и катализатора [507]. Зачастую в нестационарном режиме скорость реакции больше ее стационарных значений. Это может быть одной из причин большей эффективности «сознательно» нестационарных технологических режимов с программируемым изменением параметров процесса (линейных скоростей, температуры и т. д.). Расчеты, показывающие технологическую привлекательность таких режимов, были выполнены еще Хорном и Бейли [446, 495], однако первые практические результаты их эффективного использования были получены совсем недавно (например, см. работу [70]). Обзор экспериментов в этой области дан в [445].

Важным здесь является установление в исходной системе иерархии подсистем по временам релаксации. Это осуществляется путем выделения малых параметров и нахождения условий квазистационарности, что дает возможность уменьшить размерность исходной системы [436].

Анализ химической реакции в параметрическом пространстве позволяет выделить области параметров, где кинетические характеристики процесса существенно различны (области единственности и множественности стационарной скорости, области параметров гистерезисного поведения скорости, ее «скачков» и «срывов», автоколебаний и т. д.). Важно определить критические условия, бифуркационные значения параметров, условия грубости модели, т. е. условия, при которых малые изменения ее параметров не изменяют топологическую структуру ее фазового портрета. В практической работе по моделированию химических реакторов нужны именно «грубые» модели [358]. Здесь необходимо использовать упрощенные кинетические зависимости и при этом существенно не искажать структуры фазового портрета

системы. Следует также рассчитывать чувствительность каталитических систем к отклонениям начальных условий, параметров модели и т. д.

Основным средством решения перечисленных выше задач является аппарат качественной теории дифференциальных уравнений. Эта развивающаяся теория позволяет зачастую без нахождения решений уравнений дать представление о решении в целом и его характерных чертах. Значительный вклад в исследование вопросов динамики химических систем был сделан Д. А. Франк-Каменецким. Его классическая монография [394] послужила основой для последующих работ. Знаменательно, что он сразу же оценил новые экспериментальные данные о критических явлениях в изотермических химических системах и дополнил второе издание своей книги анализом этих фактов. Б. В. Вольтер и И. Е. Сальников успешно использовали методы, развитые школой А. А. Андропова, применительно к динамике простейших химических реакторов [153]. Значительно дальше подобные исследования были продвинуты в монографиях Ариса [443] и Перлмуттера [324]. Качественный и численный анализ критических явлений в моделях теории горения дан в работах А. Т. Лукьянова и сотр. (см., например, [106]).

Наиболее полно сейчас исследованы вопросы динамики закрытых химических систем, в которых предполагается существование точки детального равновесия. Анализ таких систем, в которых протекает совокупность мономолекулярных реакций, был сделан Дж. Уэем и Ч. Претером [391], сформулировавшим систему аксиом химической реакции. Изложение основных результатов по развитию этой области исследований дано в обзоре [55]. Исследование нелинейных закрытых систем было предпринято В. М. Васильевым, А. И. Вольпертом и С. И. Худяевым [133]. Здесь для систем закона действия масс в предположении существования точки детального равновесия и с использованием специфики функции свободной энергии (идея Я. Б. Зельдовича [210]) была доказана единственность и устойчивость равновесной точки. Далее в работе [16] было показано, что эта точка — «узел». Аналогичные результаты для моделей Марселена—де Донде получены в [13, 458] (обобщения см. в [168] и разделе 1.2).

Для ряда авторов (Крамбек [508], Файнберг [477] и др.) оказалась привлекательной программа построения теории химической динамики, которая основана на аксиоме, родственной аксиоматике неравновесной термодинамики. Анализ показывает [13], что эти подходы приводят к результатам либо тождественным, либо (в большинстве случаев) к существенно более ограниченным, чем результаты, полученные методами качественной теории дифференциальных уравнений. Можно констатировать, что последняя является сейчас наиболее эффективным инструментом исследования динамики химической реакции, так как охватывает область как вблизи, так и вдали от равновесия.

#### *Гетерогенная каталитическая кинетика*

Основные упрощающие предложения, которые используются при построении большинства кинетических моделей гетерогенного катализа, следующие:

- 1) неизменность катализатора и независимость его свойства от состава реакционной среды и ее воздействия на катализатор;

- 2) равноценность всех участков поверхности твердого катализатора и независимость энергии хемосорбции от степени заполнения поверхности различными адсорбентами;
- 3) равновесное распределение энергии в системе.

По словам Г. К. Борескова [64] несмотря на ограниченность области применения этих предположений, на их основе были выведены уравнения, удовлетворительно описывающие данные кинетического эксперимента в определенном интервале изменения параметров. Именно таким путем были выведены почти все кинетические уравнения, с помощью которых ведутся расчеты промышленных каталитических процессов. Этот путь — путь формальной каталитической кинетики — базировался фактически на переносе идей кинетики гомогенной и, прежде всего, на использовании аналога закона действия масс — закона действующих поверхностей [384].

Формальная кинетика для каталитических реакций развита преимущественно для стационарного случая. Основы теории стационарных каталитических реакций были заложены в 50–60-е гг. Хориути [489, 491] и Темкиным [379, 381].

Алгоритм вывода стационарного кинетического уравнения для линейных механизмов, основанный на использовании аппарата теории графов, дан в работах [140]. В одной из модификаций этого алгоритма выделяется базис независимых маршрутов и дается выражение для скоростей по независимым маршрутам через концентрации реагентов [245]. Удобная упрощенная форма записи уравнения стационарной скорости реакции и результаты анализа влияния на нее параметров процесса приведены в работах [197, 430–435, 439].

В нестационарных условиях каталитической гетерогенной реакции ее кинетическая модель в общем случае состоит из уравнений скорости изменения концентраций реагирующих веществ, скорости изменения состава катализатора, диффузии растворенных веществ в катализаторе, переноса реагирующих веществ от одних активных к другим (например, для бифункциональных и мембранных катализаторов) и уравнений, связывающих каталитические свойства с параметрами системы, а также функций распределения активных мест [365]. В дальнейшем будут рассмотрены более простые модели. Так, нестационарная модель каталитического реактора идеального смешения (изотермического) имеет вид:

$$V_{\Gamma} \dot{c} = V_K f(c, x) + q^0 - vc, \quad \dot{x} = g(c, x), \quad (1.1.2)$$

где  $x$  — вектор концентраций промежуточных веществ;  $f(c, x)$ ,  $g(c, x)$  — вектор-функции кинетических зависимостей, однозначно соответствующих детальному механизму;  $V_{\Gamma}$  — объем газового пространства в реакторе;  $V_K$  — объем катализатора. Структура кинетической модели для гетерогенных каталитических реакций близка (1.1.2), только в этом случае  $c$  — концентрации веществ в газовой фазе,  $x$  — концентрации веществ на поверхности катализатора (детали см. ниже).

Кинетическая модель (1.1.2) отражает специфику каталитической системы, которая является «полупроточной», т. е. по наблюдаемым веществам осуществляется обмен с окружающей средой, а по катализатору — нет. В открытом химическом реакторе обмен осуществляется по всем веществам.

### Метод квазистационарных концентраций

В химической кинетике общепринятой является гипотеза квазистационарности. Ее обоснование строится на наличии в системе (1.1.2) малых параметров, обусловленных различными причинами. При появлении малого параметра в системе (1.1.2) она может быть аппроксимирована более простой алгебро-дифференциальной системой:  $\dot{c} = F(c, x)$ ,  $g(c, x) = 0$ . Из  $g(c, x) = 0$ , где вектор  $c$  рассматривается как параметр, находится зависимость  $x = x(c)$ , при подстановке которой в первое уравнение система становится замкнутой. Чаще всего концентрации  $x$  не могут быть измерены, так что предположение о квазистационарности избавляет нас от этой неопределенности.

Математический статус гипотезы квазистационарности нуждается в корректном исследовании. Эта задача была впервые сформулирована Ю. С. Саясовым и А. Б. Васильевой на основе теории дифференциальных уравнений с малым параметром [350]. Здесь важно, что является малым параметром и что определяет иерархию времен жизни различных веществ. Для гомогенной кинетики малым параметром обычно является отношение констант скоростей стадий. Именно для такого малого параметра В. М. Васильевым, А. И. Вольпертом и С. И. Худяевым был выделен класс уравнений химической кинетики, для которого применение гипотезы квазистационарности корректно [133]. В каталитических реакциях возможна другая причина квазистационарности. Здесь она может оказывать различием, прежде всего, не констант скоростей стадий, а числа активных центров катализатора и числа атомов вещества в газовой фазе. Исследование корректности метода квазистационарных концентраций для систем с таким малым параметром балансового происхождения делалось в [441] только для конкретных кинетических моделей. В [436] выделены достаточно широкие классы кинетических моделей каталитических реакций с малым параметром балансового происхождения, для которых выполняется условия теоремы А. Н. Тихонова [134]. В полной системе может осуществляться квазистационарность «наоборот», т. е. не промежуточные вещества «подстраиваются» под наблюдаемые, а наблюдаемые — под промежуточные. Такая ситуация может возникнуть в реакциях с дезактивацией катализатора [277], в системах с глубоким вакуумом. В простых случаях время выхода на квазистационарный режим может быть оценено [277]. Применение теории дифференциальных уравнений с малым параметром дает возможность глубже понять особенности нестационарного поведения сложной каталитической реакции. Прежде всего, вырожденная подсистема в общем случае может не совпадать с привычной системой уравнений квазистационарности по всем промежуточным веществам [436], о возможности частичной квазистационарности Н. Н. Семенов писал в работе [354]. Развитие метода малого параметра на системы более общего вида дано в работах А. И. Вольперта и М. И. Лебедевой (см., например, [268]).

Анализ разделения движений в конкретной гетерогенной каталитической системе проведен в работе [73] для нестационарного процесса окисления СО на катализаторе  $\text{La}_2\text{O}_3$ . На поверхности катализатора имеются две группы веществ:

- а) формы прочно связанного кислорода  $O^n$  и  $CO_3^n$ , общее количество которых  $\approx 2,9 \cdot 10^{14}$  молекул/см<sup>2</sup>;
- б) слабо связанные формы  $O$ ,  $CO_2$ ,  $CO_3$  со значительно меньшим количеством. Вещества последней группы достигают квазистационарного состояния практически мгновенно — через  $0,5 \div 2$  с.

В отличие от них вещества  $O^n$ ,  $CO_3^n$  приобретают квазистационарные значения через значительно больший промежуток времени —  $30 \div 40$  мин.

Существенной характеристикой протекания сложной каталитической реакции в открытой системе является зависимость поведения реакции от скорости  $v$ . При малых скоростях потока, когда мы находимся в линейной области «вблизи» равновесия, стационарное состояние, как правило, единственно. С другой стороны, может быть выделена область «больших» скоростей потока  $v$ , также обладающая этим свойством. Эта область начинается с некоторых  $v$ , достаточно больших для того, чтобы «подавить» кинетическую нелинейность системы. В работе [17] существование такой области показывается для гомогенных химических реакций (обмен по всем веществам) и для гетерогенных каталитических в предположении квазистационарности по всем промежуточным веществам.

В области «средних» скоростей потока нелинейная химическая система может характеризоваться сложным поведением — множественностью стационарных состояний, гистерезисами, автоколебаниями и т. д. Именно этим открытая химическая система может отличаться от закрытой, равновесная точка которой удовлетворяет принципу детального равновесия.

В последнее время появился ряд работ, в которых проводятся исследования динамических свойств химических систем методами неравновесной термодинамики. Так, используется термодинамический критерий устойчивости, сформулированный Гленсдорфом и Пригожиным [160]. В [106, 273] показано, что для каталитического реактора идеального смешения условия устойчивости согласно термодинамическому критерию получаются совершенно аналогичными полученным ранее.

### *Множественность стационарных состояний и автоколебания*

Кинетическая модель реакции на поверхности катализатора в предположении постоянства концентраций газообразных реагентов имеет вид:

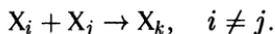
$$\dot{x} = g(c, x),$$

где вектор  $c$  — вектор параметра. Стационарные состояния этой системы являются решениями уравнений квазистационарности. Если данная система в общем случае нелинейных уравнений имеет несколько решений относительно  $x$ , то существует несколько стационарных состояний поверхности катализатора и соответственно величин стационарной скорости реакции

$$W(c) = -V_k f(c, x(c)).$$

В связи с этим исследование динамических свойств кинетической модели поверхности приобретает особое значение.

Отметим специфические черты динамической системы, отвечающей превращениям на поверхности катализатора. Структурной единицей детального механизма каталитической реакции обязательно является цикл последовательных превращений поверхностных веществ, по-видимому, это было впервые отчетливо показано Христиансенom [410]. Промежуточные вещества участвуют в каждой реакции детального механизма (прямой и обратной). В данном случае не рассматриваются схемы с ноль-веществом в смысле М. И. Темкина [380]. Следует сказать, что теория стационарных реакций, использующая аппарат линейной алгебры и методы теории графов, является эффективной для каталитических механизмов, линейных относительно промежуточных веществ. Работы, посвященные теории нелинейной каталитической кинетики, стали появляться лишь в середине 70-х гг. [14, 86, 116, 145, 362]. Нелинейность модели может обусловить ее значительно более сложное динамическое поведение по сравнению с линейным случаем. Интересно, что в рамках нелинейной кинетики, удовлетворяющей закону действия масс без обычно делаемых дополнительных предположений, могут быть интерпретированы критические эффекты, полученные экспериментально — например, ранее упоминавшаяся множественность стационарных значений скорости каталитической реакции, возможность которой следовала из опытов, проведенных еще в 1931 г. Г. К. Боресковым и В. П. Плигуновым [65] (реакция окисления  $\text{SO}_2$ ). Как показано в работах [14, 86, 116, 362], множественность стационарных значений скорости каталитической реакции  $W(c)$  должна интерпретироваться в рамках механизмов, содержащих стадии типа



Хорошо известна множественность стационарных состояний гетерогенных каталитических реакторов, в которых протекают одновременно химические, тепловые и диффузионные процессы [394]. Однако, как показывают проведенные исследования, и чисто кинетические факторы в химической системе, удовлетворяющей закону действия масс, без каких-либо дополнительных предположений, например, о воздействии реакционной среды на катализатор, могут быть причиной нескольких стационарных состояний. В этом случае система приходит в различные состояния в зависимости от того, в области притяжения какого из них находятся начальные условия. Такое сложное динамическое поведение обуславливается наличием в кинетической модели нелинейных членов специального вида, отвечающих стадиям взаимодействия различных промежуточных веществ<sup>6)</sup>.

<sup>6)</sup> Интересно, что наличие критических явлений в кинетической области (идеальное смешение и  $T = \text{const}$ ) вначале воспринималось с недоверием. Достаточно вспомнить историю первой публикации по реакции Белоусова. Кроме того, действовал авторитет Я. Б. Зельдовича, который доказал, что химическое равновесие единственно и устойчиво. В гетерогенном катализе у команды М. Г. Слинько тоже были проблемы. Однако сейчас уже вызывает удивление их отсутствие. И действительно, реакция типа  $A + B \rightarrow C$  или взаимодействия «газ + поверхность катализатора» уже сами по себе нелинейны — в соответствующих кинетических моделях им отвечают нелинейные типы произведений. Поэтому при варьировании параметров в широких пределах эта нелинейность может обуславливать существование критических явлений — множественности

Основной результат может быть сформулирован следующим образом: необходимое условие множественности стационарных состояний в кинетической области — наличие стадий взаимодействия между различными промежуточными веществами. Это утверждение обладает очевидным дискриминирующим свойством. Если эксперимент характеризуется множественностью стационарных состояний и при интерпретации предполагается закон действующих поверхностей, то детальный механизм с необходимостью должен содержать стадии взаимодействия различных промежуточных веществ. Описание такого эксперимента должно осуществляться в выделенном классе механизмов.

Описанные в [494] системы с комплексным балансированием, также как и системы с детальным равновесием, обладают единственным асимптотическим устойчивым стационарным состоянием. Таким же свойством характеризуется класс механизмов, названный нами системами без промежуточных взаимодействий. Тем самым механизмы без промежуточных взаимодействий расширяют до сих пор класс систем с единственным стационарным состоянием [92]. Интересно возможность выделения других классов, обладающих указанным свойством. Существенный шаг в этом направлении сделан в работах А. Н. Ивановой [225, 226], где сформулированы в терминах теории графов достаточно общие условия единственности разрешимости уравнений квазистационарности.

Наряду с выяснением принципиальной возможности критических эффектов в том или ином классе схем превращений важно выделить и простейшие механизмы, допускающие множественность стационарных состояний, автоколебания. Система таких простых моделей дана в цикле работ [82, 115, 118–120, 228, 456, 457, 460, 463, 466, 468, 511], где выделены простейшие триггерные системы и простейшие осцилляторы как в предположении отсутствия автокаталитических стадий, так и при наличии автокатализа (детали см. в главе 2).

Получить модели каталитического осциллятора можно и приняв зависимость констант скоростей стадий от концентрации промежуточных веществ. Последнее было сделано в работах Слинко с сотр. [52, 363, 364, 415] по исследованию автоколебаний скорости реакции окисления  $H_2$  на никелевых и платиновых катализаторах. Проблема описания более сложных режимов изменения скорости каталитической реакции во времени рассматривалась в работах [413, 414, 465, 503, 504].

Детальный анализ кинетической модели реакции окисления  $CO$  на платине проведен в серии работ [99, 121, 200, 438, 467]. Интересно, что экспериментально обнаруженные явления множественности стационарных состояний в этой реакции [480] относятся к той же области параметров, что и расчетные [99].

Следует сказать, что критические явления могут быть интерпретированы и в рамках других моделей, качественно отличающихся от моделей идеального адсорбированного слоя, здесь рассмотренных. Так, В. В. Барелко и Ю. Е. Во-

---

стационарных состояний или колебаний. Заинтересованному читателю можно порекомендовать интересную научно-популярную статью Б. В. Вольгера «Легенды и быль о химических колебаниях» (Знание — сила. 1988. № 4. С. 33–37).

лодин развивает феноменологическую модель поверхностной разветвленно-цепной реакции [41, 43, 138]. А. Д. Берман и О. В. Крылов предложили для объяснения этих эффектов топохимическую модель, учитывающую поверхностные фазовые переходы [56].

Тем не менее, хотелось бы обратить внимание на следующее: «сложное» динамическое поведение химической реакции может быть объяснено сравнительно простыми кинетическими моделями в рамках кинетики закона действия масс и без каких-либо дополнительных предположений.

### *Роль макрокинетических факторов*

Важно отметить, что указанные критические эффекты в кинетической области могут непосредственно оказаться на последующих уровнях моделирования: «зерно катализатора—слой—реактор». Так, для реактора идеального вытеснения с нелинейной реакцией возможны изломы концентрационных профилей по длине реактора [122]. Далее в работе [511] исследована специфика процесса в условиях старения катализатора, когда механизм реакции допускает несколько стационарных состояний. Показана возможность проявления критических эффектов и в этом случае. Анализ влияния флуктуации проведен в работах [107, 483]. Проявление критических эффектов в реальной ситуации искажается рядом макрокинетических факторов и неидеальностью [77]. При анализе таких сложных систем, с одной стороны, важно знание стационарных и динамических характеристик кинетической модели, отвечающей ядру наблюдаемого критического явления; с другой стороны, необходимо знать особенности влияния отдельных дополнительных физико-химических факторов, образующих оболочку «кинетического ядра». Роль таких факторов анализируется в третьей главе.

В заключение отметим, что нынешнее развитие исследований по динамике сложных химических (в том числе каталитических) реакций сталкиваются с тремя трудностями: реальные системы, во-первых, далеки от равновесия (неравновесность); во-вторых, нелинейны; в-третьих, многомерны (большое число независимых переменных состояния). Это относится и к моделям, основанных на законе действия масс. Для каталитических реакций — это модель «идеального адсорбированного слоя». Вместе с тем, имеется богатый экспериментальный материал, свидетельствующий, что сам катализатор существенно меняется под воздействием реакционной среды. На это обращают внимание Г. К. Боресков [68] и М. Будар [74]. Реальная ситуация осложняется и процессами («сторонней») релаксации скорости каталитических реакций. На них указывает М. И. Темкин [383] (развитие этой тематики дано в работах [24, 95, 171, 177, 385, 422]).

Однако, как показывает опыт, упрощенная модель идеального адсорбированного слоя во многих случаях остается работоспособной. Она фактически явилась приложением к гетерогенным реакциям моделей, общепринятых в гомогенной химической кинетике. Обоснование ее дал М. И. Темкин [384]. Основные результаты теории сложных реакций, основанной на модели идеального адсорбированного слоя, представлены в [238, 241, 369, 525].

Модели идеального слоя позволяет, как будет показано ниже, интерпретировать сложное динамическое поведение в рамках достаточно простых нелинейных механизмов. Эта модель доказала свою эвристическую силу, сумев предсказать качественно и количественно критические явления в области высокого вакуума (см. по этому поводу работу [199]). Вместе с тем по самому своему смыслу эта модель не в состоянии описать процессы образования структур в ходе реакции: необходим переход к моделям реального адсорбированного слоя<sup>7)</sup>.

Настоящая работа ставит целью, прежде всего, построение и исследование системы моделей сложного химического процесса, в частности для интерпретации критических явлений. Такое исследование включает в себя анализ моделей, отражающих влияние на динамику системы отдельных макрокинетических факторов.

Результатом качественного и численного анализа нестационарной кинетической модели должно явиться, прежде всего, понимание динамических свойств сложных химических реакций, которое и будет гарантией последующего поведения их в оптимальных условиях. Кроме того, результаты этих исследований должны лечь в основу математического моделирования химических реакторов, в которых протекают процессы с нестационарным поведением в кинетической области.

## **1.2. Динамика закрытых химических систем и термодинамические функции Ляпунова**

Динамика закрытых химических систем является традиционным объектом приложения математических методов в химической кинетике, начиная с известной работы Я. Б. Зельдовича [210]. Основным инструментом исследования таких систем является аппарат термодинамических функций Ляпунова [167]. Естественные физические требования гарантируют здесь для соответствующей кинетической модели (в том числе для неидеальной кинетики) ее «термодинамическое» поведение при заданных балансах положительное равновесие единственно и устойчиво в целом. Это общий результат. Как будет показано в этом разделе, термодинамические функции Ляпунова могут быть эффективно использованы также при качественном и численном анализе той или иной конкретной модели, что позволяет получить ряд содержательных результатов.

### **1.2.1. Уравнения неидеальной кинетики**

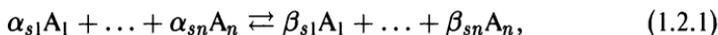
*Механизм реакции и общая форма записи уравнений нестационарной кинетики*

При моделировании химической модели в первую очередь следует составить список реагентов. Стабильные вещества, участвующие в реакции, как

---

<sup>7)</sup> Значительное продвижение в этом направлении сделано в работах В. П. Жданова и А. В. Мышляцвева, в которых продемонстрирована плодотворность применения физических методов и в химической кинетике.

правило, хорошо известны (в особенности — исходные реагенты и продукты реакции). Например, в реакции горения водорода участвуют вещества  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ . Не вызывает сомнений, что  $H$ ,  $O$  и  $OH$  также нужно включать в список. Кроме того, в ходе реакции могут образовываться  $H_2O_2$ ,  $HO_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_3$ , ... Какие из этих веществ играют важную роль, а какими можно пренебречь — этот вопрос может быть решен только после детальных исследований — как экспериментальных, так и теоретических. Пусть однако список веществ составлен. Обозначим вещества, входящие в него,  $A_1, \dots, A_n$ . Центральным моментом в построении кинетической модели является выбор механизма реакции. *Механизмом реакции* называется список элементарных процессов — стадий. Каждая стадия задается своим стехиометрическим уравнением



где  $s$  — номер стадии,  $\alpha_{si}, \beta_{si}$  — неотрицательные целые числа — стехиометрические коэффициенты. Обычно предполагается отсутствие более чем тримолекулярных стадий, т. е.  $\sum_i \alpha_{si}, \sum_i \beta_{si} \leq 3$ .

Каждой стадии сопоставляется стехиометрический вектор  $\gamma_s$  с  $n$  компонентами  $\gamma_{si} = \beta_{si} - \alpha_{si}$ . При отсутствии автокатализа стехиометрический вектор полностью определяет стехиометрическое уравнение стадии: если  $\gamma_{si} < 0$ , то  $\beta_{si} = 0$  и  $\alpha_{si} = -\gamma_{si}$ ; если  $\gamma_{si} > 0$ , то  $\alpha_{si} = 0$ ,  $\beta_{si} = \gamma_{si}$ ; если  $\gamma_{si} = 0$ , то  $\alpha_{si} = \beta_{si} = 0$ .

Для каждого списка веществ существуют априорные ограничения на векторы  $\gamma_s$  — линейные законы сохранения (балансные соотношения). Они связаны с тем, что в каждой реакции должно сохраняться число атомов каждого вида. Пусть  $a_{ki}$  — число атомов  $k$ -го вида в молекуле вещества  $A_i$ . Тогда для любого  $s$  и  $k$

$$\sum_i \alpha_{si} a_{ki} = \sum_i \beta_{si} a_{ki} \quad \text{или} \quad \sum_i \gamma_{si} a_{ki} = 0. \quad (1.2.2)$$

Естественно, для каждого  $i$  величина  $\sum_i a_{ki} > 0$  — в молекуле каждого вещества есть какие-либо атомы. Обычно рассматривают соотношения (1.2.2) не для всех атомов, а выбирают какой-либо базисный набор линейно независимых  $\mathbf{a}_k = (a_{ki})$ . Равенство (1.2.2) означает ортогональность вектора  $\gamma_s$  этим вектором базисного набора.

Механизм реакции интерпретируется двояко. Физико-химический смысл часто предполагается следующим: каждая стадия соответствует двум взаимно обратным элементарным реакциям, каждая элементарная реакция идет в одно соударение (или шире — в один такт), в котором участвуют только те частицы и в тех количествах, что указаны в стехиометрическом уравнении; время соударения (элементарного акта) значительно меньше времени между ними — большую часть времени частицы проводят, не вступая в химические взаимодействия. Ясно, что в таком виде эта интерпретация имеет шансы быть справедливой с высокой степенью точности только для разреженных газов и (возможно) слабых растворов. Ее усовершенствованием, развитием

и использованием занимаются многие исследователи элементарных химических процессов. Если бы мы желали опереться в исследовании динамики химических реакций на квантохимические расчеты, то без такой или близкой гипотезы об элементарных актах обойтись было бы непросто. Однако существует еще одна интерпретация механизма реакции — феноменологическая. Она основывается на конструкции уравнений химической кинетики и фактически не связана с принятием гипотез об элементарном акте. Опишем эту конструкцию для открытых гомогенных химических систем. Основными переменными, характеризующими состояние системы, являются количества вещества  $A_i$ . Количество  $A_i$  (моль) обозначим  $N_i$ ,  $n$ -компонентный вектор количеств с компонентами  $N_i$  —  $\mathbf{N}$ . Концентрацию  $A_i$  обозначим  $c_i$ , вектор концентрации —  $\mathbf{c}$ . Концентрации являются удобными переменными только для систем при постоянном объеме (изохорических). Если система гомогенна, условия фиксированы и известно уравнение состояния, то часто все интересующие нас величины можно выразить через  $\mathbf{N}$  и постоянные, например: для изотермических изохорических условий — через  $\mathbf{N}$ ,  $T$  и  $V$ ; для изотермических изобарических условий — через  $\mathbf{N}$ ,  $T$  и  $P$ ; для изохорических условий и теплоизолированных систем — через  $\mathbf{N}$ ,  $U$  и  $V$ ; для изобарических условий и теплоизолированных систем — через  $\mathbf{N}$ ,  $H$  и  $P$ ; где  $T$  — абсолютная температура,  $V$  — объем системы,  $P$  — давление,  $U$  — внутренняя энергия,  $H$  — энтальпия,  $H = U + PV$ . (Мы рассматриваем только элементарный случай сравнительно медленных реакций).

Каждой стадии (1.2.1) сопоставляется ее скорость  $w_s(\mathbf{c}, T)$ . Скорость стадии есть величина интенсивная и задается как функция интенсивных величин — концентраций и температуры. Уравнения химической кинетики имеют вид

$$\dot{\mathbf{N}} = V \sum_s \gamma_s w_s(\mathbf{c}, T), \quad (1.2.3)$$

или в координатной форме

$$\dot{N}_i = V \sum_s \gamma_{si} w_s(\mathbf{c}, T), \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.2.4)$$

Точкой обозначено дифференцирование по времени.

Балансные соотношения (1.2.2) действительно порождают линейные законы сохранения для системы (1.2.3): для любого  $k$

$$\sum_i a_{ki} N_i = \text{const}: \quad \frac{d}{dt} \sum_i a_{ki} N_i = V \sum_{s,i} a_{ki} \gamma_{si} w_s = 0. \quad (1.2.5)$$

Функции  $w_s(\mathbf{c}, T)$  не являются произвольными. Они должны удовлетворять термодинамическим ограничениям (см. ниже). Кроме того, часто фиксируют кинетический закон — способ построения  $w_s$  по стехиометрическому уравнению. При этом  $w_s$  задается с точностью до нескольких констант — весьма жестко. Наиболее часто используется закон действия масс в соедине-

нии с простой аррениусовской зависимостью коэффициентов от температуры:

$$\begin{aligned}
 w_s(\mathbf{c}, T) &= w_s^+(\mathbf{c}, T) - w_s^-(\mathbf{c}, T), \\
 w_s^+(\mathbf{c}, T) &= k_s^+(T) \prod_i c_i^{\alpha_i}, \quad w_s^-(\mathbf{c}, T) = k_s^-(T) \prod_i c_i^{\beta_i}, \\
 k_s^\pm(T) &= K_s^\pm T^{n_s^\pm} \exp \left\{ -\frac{E_s^\pm}{RT} \right\},
 \end{aligned} \tag{1.2.6}$$

где  $K_s^\pm$ ,  $n_s^\pm$ ,  $E_s^\pm$  — константы.

Заметим, что в силу термодинамических ограничений константы  $K_s^\pm$ ,  $n_s^\pm$ ,  $E_s^\pm$ , вообще говоря, не являются независимыми — они связаны с другими величинами и между собой.

С феноменологической точки зрения механизм реакции — такая совокупность стадий, которая позволяет описать кинетику уравнением (1.2.3), где функции  $w_s(\mathbf{c}, T)$  построены в соответствии с данным кинетическим законом и термодинамическими ограничениями. Особую роль при этом играют интерполяционные свойства кинетического закона — то, насколько богатый набор функций  $w_s$  можно получить с его помощью. Повсеместное использование закона действия масс (1.2.6) и в тех условиях, когда физическая гипотеза о столкновении скорее всего неприменима (например, для описания кинетики поверхностных превращений в гетерогенном катализе), связано, возможно, именно с богатством набора соответствующих функций скорости.

Какая же точка зрения на механизм реакции справедлива — основанная на представлении об элементарном акте или феноменологии (интерполяционная)? Несомненно, обе: не следует абсолютизировать ни одну из них, надо помнить и ту, и другую, стараться удачно их комбинировать.

### *Равновесие, химические потенциалы и кинетический закон*

Наше знание кинетических характеристик обычно намного уступает знанию равновесных. При переходе от статики (равновесие) к динамике (кинетика) возрастает как сложность эксперимента, так и количество сравнительно малообоснованных теоретических предположений (в основном — о природе элементарного акта). Поэтому естественно стремление как можно полнее использовать данные о равновесиях при построении и анализе кинетических моделей. Химические равновесия задаются при помощи химических потенциалов, которые могут быть определены средствами статической термодинамики, найдены в результате обработки эксперимента, наконец, постулированы априори из каких-либо общих соображений (реальная ситуация обычно — гибрид трех упомянутых).

Каждому веществу  $A_i$  сопоставляется интенсивная величина — химический потенциал  $\mu_i(\mathbf{c}, T)$ . Функция  $\mu_i(\mathbf{c}, T)$  определена и дифференцируема при  $c_i > 0$ ,  $T > 0$ ,  $c_j \geq 0$ ,  $j \neq i$ . В тех точках, где  $c_i = 0$ , функция  $\mu_i$  обычно (но все же не всегда) имеет логарифмическую особенность:  $\mu_i \rightarrow -\infty$  как  $\ln c_i$ , если  $c_i \rightarrow 0$ .

Для любых положительных  $\mathbf{c}$  и  $T$  выполнено условие

$$w_s(\mathbf{c}, T) \sum_i \gamma_{si} \mu_i(\mathbf{c}, T) \leq 0. \quad (1.2.7)$$

Здесь и далее вектор назовем положительным, если все его компоненты строго больше нуля, и неотрицательным, если все его компоненты неотрицательны.

Скорость элементарной стадии  $w_s(\mathbf{c}, T)$  равна нулю в тех и только тех положительных точках  $\mathbf{c}, T$ , где

$$\sum_i \gamma_{si} \mu_i(\mathbf{c}, T) = 0. \quad (1.2.8)$$

Уже только существование таких химических потенциалов, что выполнены условия (1.2.7), (1.2.8), влечет ряд следствий. Первое из них — вариант принципа детального равновесия. Пусть при некотором значении  $\mathbf{c} = \mathbf{c}^*$ ,  $T = T^*$  имеют место равенства  $w_1(\mathbf{c}^*, T^*) = \dots = w_k(\mathbf{c}^*, T^*) = 0$ . Если стехиометрический вектор  $\gamma_{k+1}$  есть линейная комбинация  $\gamma_1, \dots, \gamma_k$ , то  $w_{k+1}(\mathbf{c}^*, T^*) = 0$ . Те точки  $\mathbf{c}^*$ ,  $T^*$ , где для всех  $s$  скорости стадий  $w_s(\mathbf{c}^*, T^*) = 0$ , называется точками детального равновесия. Если для данного механизма реакции векторы  $\gamma_s$  линейно независимы, то всякая неподвижная точка уравнений (1.2.3) есть точка детального равновесия: поскольку  $V \neq 0$ , условие неподвижности  $\dot{N} = 0$  записывается, согласно (1.2.3), как  $\sum_s \gamma_s w_s(\mathbf{c}, T) = 0$ , а так как векторы  $\gamma_s$  линейно независимы, то отсюда следует  $w_s(\mathbf{c}, T) = 0$  для всех  $s$ . Как мы видели, из существования химических потенциалов следует, что положительная точка детального равновесия останется таковой и после добавления к механизму реакции новых стадий, для которых стехиометрический вектор есть линейная комбинация стехиометрических векторов стадий исходного механизма.

Если все химические потенциалы  $\mu_i(\mathbf{c}, T)$  умножить на одну и ту же положительную функцию  $f(\mathbf{c}, T)$ , то справедливость условий (1.2.7), (1.2.8) не изменится. Таким образом, в определении химических потенциалов согласно (1.2.7), (1.2.8) имеется некоторый произвол. Общий вид преобразования, сохраняющего (1.2.7), (1.2.8), таков:

$$\begin{aligned} \mu'_i &= f(\mathbf{c}, T) \mu_i + \sum_k \varphi_k(\mathbf{c}, T) a_{ki}, \\ \mu_i &= \frac{\mu'_i - \sum_k \varphi_k(\mathbf{c}, T) a_{ki}}{f(\mathbf{c}, T)}, \end{aligned} \quad (1.2.9)$$

где  $f(\mathbf{c}, T)$  — произвольная положительная гладкая функция,  $\varphi_k(\mathbf{c}, T)$  — произвольные гладкие функции,  $a_{ki}$  — коэффициенты балансных соотношений (1.2.2), (1.2.5). Различия между величинами  $\mu_i$ ,  $\mu'_i$ , связанными между собой преобразованиями (1.2.9), несущественны с точки зрения условий (1.2.7), (1.2.8). Однако химическими потенциалами обычно называют определенные функции  $\mu_i(\mathbf{c}, T)$ . Поэтому будем называть величины, для которых

справедливы условия (1.2.7), (1.2.8), псевдопотенциалами. Псевдопотенциалы определены с точностью до преобразований (1.2.9). При необходимости химический потенциал будем выделять индексом « $x$ »:  $\mu_{xi}$ .

Условиям (1.2.7), (1.2.8) можно удовлетворить следующим образом. Пусть  $\mu_i(\mathbf{c}, T)$  — произвольный набор псевдопотенциалов, а стехиометрическое уравнение стадии имеет вид (1.2.1). Положим

$$w_s(\mathbf{c}, T) = w_s^0(\mathbf{c}, T) \left( \exp \left\{ \sum_i \alpha_{si} \mu_i \right\} - \exp \left\{ \sum_i \beta_{si} \mu_i \right\} \right), \quad (1.2.10)$$

где  $w_s^0(\mathbf{c}, T)$  — произвольная положительная функция — кинетическая функция  $s$ -ой стадии.

Величину  $w_s(\mathbf{c}, T)/w_s^0(\mathbf{c}, T)$  будем называть термодинамической функцией скорости (функцией Марселена—де Донде).

Какими из псевдопотенциалов пользоваться в выражении (1.2.10), определяется в основном соображениями удобства. Обычно пользуются безразмерным псевдопотенциалом, который равен химическому потенциалу, деленному на  $RT$ :  $\tilde{\mu}_i = \mu_{xi}/(RT)$ . Величину  $\lambda_i = \exp \{ \tilde{\mu}_i \}$  называют активностью. Для идеальных систем активность  $\lambda_i$  пропорциональна концентрации  $c_i$ . В этом случае, если  $w_s^0$  есть функция только температуры, то выражение (1.2.10) переходит в закон действия масс. Далее предполагаем, что в (1.2.10)  $\mu_i = \tilde{\mu}_i$ .

Кинетические уравнения (1.2.10) должны удовлетворять условию сохранения неотрицательности: если в начальный момент времени  $t = 0$  все  $N_i \geq 0$ , то и потом при  $t > 0$ , все  $N_i \geq 0$ . Для этого, согласно (1.2.10) достаточно, чтобы

$$\mu_i(\mathbf{c}, T) \rightarrow -\infty \quad \text{при} \quad c_i \rightarrow 0, \quad c_j, T = \text{const}. \quad (1.2.11)$$

Далее предполагаем, что условие (1.2.11) выполнено. В этом случае можно доопределить активности  $\lambda_i$  при  $c_i = 0$ :  $\lambda_i = 0$  при  $c_i = 0$ ,  $T > 0$ .

При преобразовании псевдопотенциалов (1.2.9) функция  $w_s(\mathbf{c}, T)$  должна оставаться неизменной. Отсюда находим закон преобразования  $w_s^0(\mathbf{c}, T)$  и важных величин

$$w_s^+ = w_s^0 \exp \left\{ \sum_i \alpha_{si} \mu_i \right\}, \quad w_s^- = w_s^0 \exp \left\{ \sum_i \beta_{si} \mu_i \right\}.$$

Согласно (1.2.9) имеем

$$w_s^0 = w_s^0 \frac{\exp \left\{ \sum_i \alpha_{si} \mu_i \right\} - \exp \left\{ \sum_i \beta_{si} \mu_i \right\}}{\exp \left\{ \sum_i f \alpha_{si} \mu_i \right\} - \exp \left\{ \sum_i f \beta_{si} \mu_i \right\}} \exp \{ (-a_s) \},$$

$$\frac{w_s^{+'}}{w_s^{-'}} = \left( \frac{w_s^+}{w_s^-} \right)^f, \quad w_s^{+'} - w_s^{-'} = w_s^+ - w_s^- = w_s,$$

где

$$a_s = \sum_{i,k} \alpha_{si} a_{ki} \varphi_k(\mathbf{c}, T) = \sum_{i,k} \beta_{si} a_{ki} \varphi_k(\mathbf{c}, T).$$

### 1.2.2. Термодинамические функции Ляпунова

#### Диссипативность термодинамических функций

Рассмотрим вначале химическую реакцию в изолированной системе ( $U, V = \text{const}$ ). Каждая элементарная стадия должна приводить к возрастанию энтропии  $S(N, U, V)$ :

$$w_s(\mathbf{c}, T) \sum_i \gamma_{si} \frac{\partial S}{\partial N_i} \geq 0, \quad (1.2.12)$$

и равенство нулю в (1.2.12) достигается только в тех положительных точках  $(\mathbf{c}, T)$ , где оба сомножителя равны нулю. Отсюда следует, что  $-\partial S/\partial N_i$  — псевдопотенциалы. Одно из определений химического потенциала есть

$$\mu_{xi} = -T \left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U, V}. \quad (1.2.13)$$

Положим  $G_{UV} = -S/R$ . Тогда безразмерный псевдопотенциал  $\tilde{\mu}_i$  есть производная  $G_{UV}$  по  $N_i$ :  $\tilde{\mu}_i = \partial G_{UV} / \partial N_i$ .

Вычислим производную  $G_{UV}$  в силу системы (1.2.3) для кинетического закона (1.2.10) при  $U, V = \text{const}$ . Обозначим

$$w_s^+ = w_s^0 \exp \left\{ \sum_i \alpha_{si} \tilde{\mu}_i \right\}, \quad w_s^- = w_s^0 \exp \left\{ \sum_i \beta_{si} \tilde{\mu}_i \right\}.$$

В этих обозначениях получим

$$\dot{G}_{UV} = \sum_i \dot{N}_i \left( \frac{\partial G_{UV}}{\partial N_i} \right)_{U, V} = -V \sum_s w_s \ln \left( \frac{w_s^+}{w_s^-} \right) \leq 0. \quad (1.2.14)$$

Равенство нулю в (1.2.14) достигается только тогда, когда для всех  $s$   $w_s^+ = w_s^-$  ( $w_s = 0$ ) — в точках детального равновесия. Отсюда следует, что любая положительная неподвижная точка (1.2.3) есть точка детального равновесия.

Среди множества различных условий протекания реакции обычно особое внимание уделяют четырем:  $U, V = \text{const}$ ;  $V, T = \text{const}$ ;  $P, H = \text{const}$  ( $H = U + PV$  — энтальпия,  $P$  — давление);  $P, T = \text{const}$ . Будем называть эти четыре условия классическими. Построим для каждого классического условия свою термодинамическую функцию Ляпунова — такую функцию состояния  $G$ , что  $\partial G / \partial N_i = \tilde{\mu}_i$ , где производная берется при соответствующем условии. Используем основное термодинамическое соотношение

$$dU + P dV - T dS - \sum_i \mu_{xi} dN_i = 0. \quad (1.2.15)$$

Перепишем его в следующем виде

$$\sum_i \tilde{\mu}_i dN_i = \frac{1}{RT} dU + \frac{1}{RT} P dV - \frac{1}{R} dS. \quad (1.2.16)$$

Рассмотрим системы при  $V, T = \text{const}$  и найдем соответствующую термодинамическую функцию Ляпунова  $G_{VT}(\mathbf{N}, V, T)$ :

$$(dG_{VT})_{V,T} = \left( \frac{1}{RT} dU + \frac{1}{RT} P dV - \frac{1}{R} dS \right)_{V,T}. \quad (1.2.17)$$

Условию (1.2.17) удовлетворяет функция

$$G_{TV} = \frac{U - TS}{RT} = \frac{F}{RT}, \quad (1.2.18)$$

где  $F = U - TS$  — свободная энергия (термодинамический потенциал Гельмгольца).

Для изучения систем при постоянном давлении удобно переписать (1.2.16) с использованием энтальпии  $H = U + PV$ :

$$dH = dU + P dV + V dP$$

и

$$\sum_i \tilde{\mu}_i dN_i = \frac{1}{RT} dH - \frac{V}{RT} dP - \frac{1}{R} dS. \quad (1.2.19)$$

Пусть  $H, P = \text{const}$  (изобарическая теплоизолированная система). Найдем  $G_{H,P}(\mathbf{N}, H, P)$ :

$$(dG_{HP})_{H,P} = \left( \frac{1}{RT} dH - \frac{V}{RT} dP - \frac{1}{R} dS \right)_{H,P}. \quad (1.2.20)$$

Условию (1.2.20) удовлетворяет функция

$$G_{HP} = -\frac{S}{R}, \quad (1.2.21)$$

та же самая функция состояния, что и  $G_{UV}$ . Заметим, что при постоянных  $H$  и  $P$  величина  $S/R$  будет, естественно, иной функцией  $\mathbf{N}$ , чем при постоянных  $U$  и  $V$ .

Пусть  $P, T = \text{const}$ . Воспользуемся (1.2.19) и определим  $G_{PT}(\mathbf{N}, P, T)$ :

$$(dG_{PT})_{P,T} = \left( \frac{1}{RT} dH - \frac{V}{RT} dP - \frac{1}{R} dS \right)_{P,T}. \quad (1.2.22)$$

Условию (1.2.22) удовлетворяет функция

$$G_{PT} = \frac{H - TS}{RT} = \frac{G}{RT}, \quad (1.2.23)$$

где  $G$  — свободная энтальпия (термодинамический потенциал Гиббса).

При любых классических условиях производная соответствующей термодинамической функции Ляпунова в силу уравнений (1.2.3) и кинетического закона общего вида (1.2.10) с  $\mu_i = \tilde{\mu}_i$  есть

$$\dot{G}_{(\cdot)} = -V \sum_s w_s \ln \frac{w_s^+}{w_s^-} \leq 0. \quad (1.2.24)$$

Для ряда неклассических условий термодинамические функции Ляпунова выписаны в монографии А. Н. Горбаня [167]<sup>8)</sup>.

### Энтропия идеального газа

Цель этого пункта — показать, насколько можно продвинуться в изучении химической термодинамики газа, если исходить из уравнения состояния идеального газа, предположения об аддитивности энергии и принципов феноменологической термодинамики.

Уравнения (1.2.3) выражают скорость изменения экстенсивных величин  $N_i$  через значения интенсивных —  $c, T$ . Чтобы замкнуть эти уравнения, необходимо выяснить, при каких условиях происходит реакция и выразить при этих условиях  $c, T$  через  $N$  и постоянные величины. Для описания реакций при классических условиях надо знать следующие функции:

- а)  $V, U = \text{const}: c(N, V, U) = N/V, \quad T(N, V, U);$
- б)  $V, T = \text{const}: c(N, V, T) = N/V;$
- в)  $P, H = \text{const}: c(N, P, H) = N/V(N, P, H), \quad T(N, P, H);$
- г)  $P, T = \text{const}: c(N, P, T) = N/V(N, P, T).$

Таким образом, необходимы четыре функции —  $V(N, P, H), V(N, P, T), T(N, V, U), T(N, P, H)$ . Кроме того, необходимо знать выражение химических потенциалов через  $c$  и  $T$ . Его можно получить, если известна энтропия  $S(N, U, V)$  и функция  $U(V, c, T) = Vu(c, T)$ , где  $u(c, T)$  — внутренняя энергия в единице объема.

Для идеального газа энергия взаимодействия частиц считается пренебрежимо малой:

$$U = \sum_i N_i u_i(T), \quad (1.2.25)$$

где  $u_i(T)$  — энергия одного моля  $i$ -й компоненты при температуре  $T$ .

Второе предположение об идеальности состоит в выполнении уравнения состояния:

$$PV = RT \sum_i N_i. \quad (1.2.26)$$

Общий вид энтропии, согласованный с предположениями (1.2.25), (1.2.26) есть

$$S(N, T, V) = R \sum_i N_i \left( f \left( \frac{N}{\sum_j N_j} \right) - \ln c_i + \int_{T_0}^T \frac{1}{RT'} \frac{du_i(T')}{dT'} dT' \right), \quad (1.2.27)$$

где  $f$  — произвольная функция мольных долей,  $T_0$  — некоторая фиксированная температура. Формулу (1.2.27) можно вывести методами термодинамики

<sup>8)</sup> Книга А. Н. Горбаня «Обход равновесия» до сих пор сохраняет идейную новизну. К настоящему времени практически реализована лишь одна ступень последовательного качественного анализа уравнений химической кинетики — построение термодинамических ограничений на динамику приближения к равновесию [438]. Другие этапы этого анализа еще ждут своего практического применения.

(см. например [167]). Подчеркнем, что обычно предполагаемая линейность функции  $f$  не следует из предположений об идеальности (1.2.25), (1.2.26).

Существование термодинамических функций Ляпунова обеспечивают условия симметричности

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} = \frac{\partial \mu_j}{\partial N_i}. \quad (1.2.28)$$

Еще одно естественное термодинамическое свойство  $G(N)$  — ее выпуклость, обеспечивается так называемыми условиями положительности

а) квадратичная форма

$$\sum_{i,j} x_i \frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} x_j \quad (1.2.29)$$

неотрицательно определена на множестве всех векторов  $x = (x_1, \dots, x_n)$  в пространстве  $R^n$ ;

б) квадратичная форма положительно определена в любой гиперплоскости с положительной нормалью  $\nu$  (все  $\nu_i > 0$ ).

Требования симметричности (1.2.28) и положительности (1.2.29) с учетом диссипативности  $G$  (1.2.24) показывают «термодинамичность» предлагаемой общей формы записи кинетической модели (1.2.3) — внутри многогранника реакции, задаваемого балансовыми соотношениями (1.2.5) и условиями неотрицательности  $N_i$  (подробнее см. [166]), равновесие единственно и устойчиво [436]. Пионерская работа Я. В. Зельдовича [210] состояла по сути в проверке условий симметричности и положительности (1.2.28), (1.2.29) для закона действия масс в изотермическом случае при постоянных объеме и давлении.

Систему назовем *идеальной*, если для нее выполнены условия (1.2.25) и (1.2.26). Систему назовем *химически идеальной*, если для нее

$$\mu_i(c, T) = \ln c_i + f_i(T).$$

Так, идеальный газ не обязательно является химически идеальной системой. При  $0 < T_1 \leq T \leq T_2$ ,  $V \geq V_1$  общее выражение для ее энтропии дается формулой (1.2.27). Заметим, что химическая неидеальность обуславливается нелинейностью функции  $f$ , фигурирующей в (1.2.27), при этом условия (1.2.28), (1.2.29) означают, в частности, некоторые ограничения на  $f$ .

Следуя [167], выпишем функции Ляпунова для уравнений химической кинетики (1.2.3) с кинетическим законом (1.2.10). Ограничимся четырьмя классическими уравнениями. Чтобы выразить термодинамические функции Ляпунова в их собственных координатах:

$$\begin{aligned} G_{UV} &= G_{UV}(N, U, V), & G_{TV} &= G_{TV}(N, T, V), \\ G_{HP} &= G_{HP}(N, H, P), & G_{TP} &= G_{TP}(N, T, P), \end{aligned}$$

необходимо знать функции  $T(N, U, V)$  и  $T(N, H, P)$ . Для получения аналитических выражений воспользуемся разложением функций  $u_i(T)$  в ряд Тейлора

вблизи некоторого  $T = T_0$ . В линейном приближении

$$\begin{aligned}
 u_i &= u_i(T_0) = \frac{du_i}{dT_{T=T_0}}(T - T_0) = u_{i0} + C_{Vi}(T - T_0), \\
 U &= \sum_i N_i u_{i0} + \left( \sum_i N_i C_{Vi} \right) (T - T_0), \\
 H &= \sum_i N_i (u_{i0} + RT_0) + \left( \sum_i N_i (C_{Vi} + R) \right) (T - T_0), \\
 T(N, U) &= \frac{U - \sum_i N_i (u_{i0} - C_{Vi} T_0)}{\sum_i N_i C_{Vi}}, \\
 T(N, H) &= \frac{H - \sum_i N_i (u_{i0} - C_{Vi} T_0)}{\sum_i N_i (C_{Vi} + R)}.
 \end{aligned} \tag{1.2.30}$$

Обозначим  $C_{Vi} + R = C_{Pi}$ . Величины  $C_{Vi}$  и  $C_{Pi}$  — теплоемкости одного моля  $A_i$  при постоянном объеме ( $C_{Vi}$ ) и давлении ( $C_{Pi}$ ). Их связь  $C_{Pi} - C_{Vi} = R$  обусловлена уравнением состояния идеального газа. С учетом выбранного приближения для  $u_i(T)$  запишем формулу (1.2.27) для энтропии, как функции  $N, T, V$ :

$$S(N, T, V) = R \sum_i \left( N_i \left( f \frac{N}{\sum_j N_j} \right) - \ln \frac{N_i}{V} + \frac{C_{Vi}}{R} \ln T \right), \tag{1.2.31}$$

где  $f$  — произвольная функция. Подставляя в (1.2.31) функцию  $T(N, U)$ , получим

$$S(N, U, V) = R \sum_i N_i \left( f \frac{N}{\sum_j N_j} - \ln \frac{N_i}{V} + \frac{C_{Vi}}{R} \ln \frac{U - \sum_j N_j (u_{j0} - C_{Vj} T_0)}{\sum_j C_{Vj} N_j} \right). \tag{1.2.32}$$

Для получения явного вида  $S(N, T, P)$  запишем  $V = (RT/P) \sum_i N_i$ ,

$$\begin{aligned}
 S(N, H, P) &= R \sum_i N_i \left( f \frac{N}{\sum_j N_j} - \ln \frac{N_i}{\sum_j N_j} + \ln R - \ln P + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{C_{Pi}}{R} \ln \frac{H - \sum_j N_j (u_{j0} - C_{Vj} T_0)}{\sum_j C_{Pj} N_j} \right).
 \end{aligned} \tag{1.2.33}$$

Подставим в (1.2.33) выражение  $T(N, H)$  из (1.2.30):

$$S(N, T, P) = R \sum_i N_i \left( f \frac{N}{\sum_j N_j} - \ln \frac{N_i}{\sum_j N_j} + \ln R - \ln P + \frac{C_{Pi}}{R} \ln T \right). \quad (1.2.34)$$

Используем (1.2.31)–(1.2.34) для получения явного вида термодинамических функций Ляпунова при четырех классических условиях:

$$\begin{aligned} G_{UV}(N, U, V) &= -\frac{S}{R} = \sum_i N_i \left( \ln \frac{N_i}{V} - f \frac{N}{\sum_j N_j} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{C_{Vi}}{R} \ln \frac{U - \sum_j N_j (u_{j0} - C_{Vj} T_0)}{\sum_j C_{Vj} N_j} \right), \\ G_{HP}(N, H, P) &= -\frac{S}{R} = \sum_i N_i \left( \ln \frac{N_i}{\sum_j N_j} \right) - \ln R + \ln P - \\ &\quad - f \frac{N}{\sum_j N_j} - \frac{C_{Pi}}{R} \ln \frac{H - \sum_j N_j (u_{j0} - C_{Vj} T_0)}{\sum_j C_{Pj} N_j}, \\ G_{TV}(N, T, V) &= \frac{U - TS}{RT} = \sum_i N_i \left( \ln \frac{N_i}{V} - f \frac{N}{\sum_j N_j} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{C_{Vi}}{R} \ln T + \frac{u_{i0} + C_{Vi}(T - T_0)}{RT} \right), \\ G_{TP}(N, T, P) &= \frac{H - TS}{RT} = \sum_i N_i \left( \ln \frac{N_i}{\sum_j N_j} \right) - \ln R + \\ &\quad + \ln P - f \frac{N}{\sum_j N_j} - \frac{C_{Pi}}{R} \ln T + \\ &\quad + \frac{u_{i0} + RT_0 + C_{Pi}(T - T_0)}{RT}. \end{aligned} \quad (1.2.35)$$

Для линейной функции  $f$  выпуклость  $G_{TV}$  и  $G_{TP}$  очевидна. Путем прямых вычислений можно показать и выпуклость  $G_{UV}$  и  $G_{HP}$  [297].

Согласно определению химического потенциала (1.2.13)

$$\tilde{\mu}_i = \left( \frac{\partial G_{UV}}{\partial N_i} \right)_{U,V} = \left( \frac{\partial G_{HP}}{\partial N_i} \right)_{H,P} = \left( \frac{\partial G_{TV}}{\partial N_i} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial G_{TP}}{\partial N_i} \right)_{T,P}. \quad (1.2.36)$$

Равенства (1.2.36) позволяют получить явный вид зависимостей  $\tilde{\mu}_i(N, \text{const})$  для различных условий. Из (1.2.35) имеем:

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_i(N, U, V) = \ln \frac{N_i}{V} + 1 - f - f_i \sum N_j - \frac{C_{Vi}}{R} \ln \frac{U - \sum N_j(u_{j0} - C_{Vj}T_0)}{\sum C_{Vj}N_j} + \\ + \frac{UC_{Vi} - \sum N_j(u_{j0}C_{Vi} - u_{i0}C_{Vj})}{R(U - \sum N_j(u_{j0} - C_{Vj}T_0))}, \end{aligned} \quad (1.2.37)$$

где

$$f = f\left(\frac{N}{\sum N_j}\right), \quad f_i = \frac{\partial f}{\partial N_i}\left(\frac{N}{\sum N_j}\right);$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_i(N, H, P) = \ln \frac{N_i}{\sum N_j} + \ln \frac{P}{R} - f - f_i \sum N_j - \\ - \frac{C_{Pi}}{R} \ln \frac{H - \sum N_j(u_{j0} - C_{Vi}T_0)}{\sum C_{Pj}N_j} + \\ + \frac{HC_{Pi} - \sum N_j(u_{j0}C_{Pi} - u_{i0}C_{Pj}) - RT_0 \sum N_j(C_{Vi} - C_{Vj})}{R(H - \sum N_j(u_{j0} - C_{Pj}T_0))}, \end{aligned} \quad (1.2.38)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_i(N, T, V) = \ln \frac{N_i}{V} + 1 - f + f_i \sum N_j - \\ - \frac{C_{Vi}}{R} \ln T + \frac{1}{RT} (u_{i0} + C_{Vi}(T - T_0)), \end{aligned} \quad (1.2.39)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_i(N, T, P) = \ln \frac{N_i}{\sum N_j} + \ln \frac{P}{R} - f - f_i \sum N_j - \\ - \frac{C_{Pi}}{R} \ln T + \frac{1}{RT} (u_{i0} + RT_0 + C_{Pi}(T - T_0)). \end{aligned} \quad (1.2.40)$$

В формулах (1.2.37)–(1.2.40) везде суммирование  $\sum$  ведется по индексу  $j$  от 1 до  $n$ . Величина  $\tilde{\mu}_i$  есть функция состояния, а приведенные формулы дают ее выражения через различные полные наборы переменных.

Термодинамические функции Ляпунова определены в (1.2.35) с точностью до произвольной функции  $f(N/\sum N_j)$ . Обычно предполагают функцию  $f$  линейной и получают для термодинамической части основного кинетического закона (1.2.10) закон действия масс. Подчеркнем, что линейность  $f$  вовсе не вытекает из исходных предположений об идеальности

( $PV = RT \sum_i N_i$ , энергия взаимодействия частиц пренебрежительно мала:  
 $U = \sum_i N_i u_i(T)$ , система однородна). Для системы полностью невзаимо-

действующих частиц модельный квантомеханический расчет дает формулу Сакура—Тетроде [167], [244] с линейной функцией  $f$ . Следует тем не менее помнить, что взаимодействие, дающее малый вклад во внутреннюю энергию системы за счет того, что большую часть времени частица проводит на таком расстоянии от других частиц, на котором взаимодействие отсутствует, все же в принципе может приводить к появлению непренебрежимых корреляций между состояниями частиц со значительным радиусом корреляции. В таком случае система полностью невзаимодействующих частиц не является хорошей моделью.

Задача определения  $f$  выходит за рамки феноменологической термодинамики. Найти вид этой функции для конкретной системы (например, доказать ее линейность — химическую идеальность системы) может быть весьма сложно. Можно, конечно, предположить, что при  $V \rightarrow \infty$ ,  $N = \text{const}$  с высокой степенью точности справедливо приближение полностью невзаимодействующих частиц.

Если положить, что при  $V \rightarrow \infty$ ,  $N = \text{const}$  разность между энтропией, вычисленной по (1.2.31), и энтропией, вычисленной по (1.2.27), стремится к нулю (именно разность к нулю, а не отношение к 1), то  $f$  — линейная функция. Однако «пуриганская» точка зрения, согласно которой такой предельный переход нуждается в дополнительном обосновании, также имеет право на существование. Тем более, что, строго говоря, при каждом  $V$ ,  $T$  и фиксированных значениях линейных законов сохранения существует единственный равновесный состав  $N^*$ , к которому применимы результаты равновесной статической физики. Определение энтропии при равновесных  $N$  требует дополнительных предположений.

Сделаем одно замечание с тем, чтобы предупредить типичные вопросы возможности изучения систем вдали от равновесия с помощью характеристик, полученных из определенных предположений о равновесности системы. Недоразумение легко снимается, если условиться о смысле словосочетания «вдали от равновесия». Ему можно придать по крайней мере три значения. Во-первых, с ним связывают неравновесность, обусловленную существенным различием распределения ряда микроскопических переменных (например, энергии поступательного движения частиц) с осредненными макроскопическими переменными (концентрацией, температурой, давлением и т. п.). Во-вторых, закрытая система с равновесным окружением (в частности, изолированная) может находиться вдали от равновесия, если ее релаксация из некоторого начального состояния к малой окрестности равновесия будет продолжаться значительное время, в течение которого могут наблюдаться автоколебания, пространственное упорядочение и т. п. Неравновесность в третьем смысле 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 именно в первом смысле. Неравновесность во втором и третьем случаях, как правило, не ограничивает применимость аппарата термодинамики (например, термодинамических функций Ляпунова). Специфика ситуации проявляется лишь в способах использования термодинамических соотношений.

Таким образом, наличие термодинамических функций Ляпунова (1.2.35) гарантирует для кинетической модели (1.2.3) с достаточно общим видом кинетического закона отдельной стадии (1.2.10) естественное термодинамическое поведение: при заданных балансовых соотношениях (1.2.5) положительное равновесие единственно и устойчиво в целом в многограннике реакции. Наличие граничных равновесий (на границе многогранника реакции) в принципе не меняет динамики системы внутри его [391].

### *Линеаризация в окрестности химического равновесия*

Аппарат термодинамических функций Ляпунова, развитый в [167], позволяет получить и ряд других содержательных результатов, например, при анализе линейной окрестности химического равновесия. Для уравнений химической кинетики такого рода задачи рассматривались в [12, 96, 221, 459, 535] в основном для закона действия масс. Как показано в [163, 167, 179] процедура линеаризации и для общей формы кинетического закона стадий может быть эффективно реализована с использованием термодинамических функций Ляпунова при:

- 1) доказательстве монотонности приближения к равновесию;
  - 2) оценке области линейности;
  - 3) установлении связи между равновесными потоками и релаксационным спектром;
  - 4) анализе линейной окрестности точки комплексного балансирования.
- Кратко охарактеризуем перечисленные задачи.

1. Путем введения в пространстве составов специального скалярного произведения

$$\langle x|y \rangle = \sum_{i,j} x_i m_{ij} y_j, \quad m_{ij} = \left. \frac{\partial \mu_i(\mathbf{N}, \text{const})}{\partial N_j} \right|_{\mathbf{N}=\mathbf{N}^*}, \quad (1.2.41)$$

где  $\mu_i$  — химический потенциал для определенных условий осуществления процесса (задаваемых постоянством тех или иных параметров состояния), например, вычисляемый согласно (1.2.40), матрица  $\mathbf{K}$  линейного приближения в окрестности равновесия  $\mathbf{N}^*$  легко может быть записана в самосопряженном виде. Самосопряженность  $\mathbf{K}$  означает, что собственные числа ограничения  $\mathbf{K}$  на многогранник реакции действительны и отрицательны [206]. В этом случае существует такая окрестность точки  $\mathbf{N}^*$  в многограннике реакции, что любое решение системы линейного приближения с начальными условиями  $\mathbf{N}(0)$  из этой окрестности стремится к  $\mathbf{N}^*$  при  $t \rightarrow \infty$ , а приближение к равновесию происходит без затухающих колебаний. Необходимо оговориться, что полученная экспоненциальная асимптотика ( $e^{-\lambda t}$ ) приближения к равновесию является промежуточной и справедлива до характерной величины флуктуаций.

Одновременный учет флуктуаций и диффузии, как показано Я. Б. Зельдовичем и А. А. Овчинниковым [215], дает степенную асимптотику ( $t^{-3/2}$ ).

2. Введенное скалярное произведение (1.2.41), основанное на знании термодинамических функций  $G(N, \text{const})$ , может быть эффективно использовано не только для качественного исследования (как при доказательстве экспоненциального приближения к равновесию), но и для получения некоторых априорных оценок [163, 179]. В частности, с его помощью может быть оценена область линейности вблизи равновесия, т. е. такого подмножества  $U_\varepsilon$  пространства составов, зависящего только от механизма реакции и положения точки детального равновесия  $N^*$ , в котором с заданной точностью  $\varepsilon$  справедливо линейное приближение.

Следует отметить, что в случае отсутствия априорной информации о константах скорости  $k_s^+$  (константы равновесия заданы, так как точка  $N^*$  фиксирована), множество  $U_\varepsilon$ , вообще говоря, не является окрестностью  $N^*$  в многограннике реакции, т. е. может не содержать шар радиуса  $\varepsilon$  с центром в точке  $N^*$ . Это противоречит распространенному убеждению, что всегда существует достаточно малая окрестность  $N^*$ , где независимо от величин констант скорости реакций справедливо линейное приближение. Однако для заданных пределов изменения констант  $U_\varepsilon$  уже является окрестностью.

3. Произведение (1.2.41) позволяет дать простые формулы, связывающие собственные числа  $\lambda_1, \dots, \lambda_\ell$  матрицы линеаризации  $K$  и равновесные потоки (величины  $w_s^* = w_s^+|_{N=N^*} = w_s^-|_{N=N^*}$ ). В силу существования линейных законов сохранения их число  $\ell = \dim L < n$  ( $L$  — линейная оболочка стехиометрических векторов  $\gamma_s$ ). Пусть целое  $k \leq n$ , тогда  $V^*$  — равновесный объем, тогда

$$\sum_i \lambda_i^k = (-V^*)^k \sum_{s_1, \dots, s_k} w_{s_1}^* \dots w_{s_k}^* \langle \gamma_{s_1} | \gamma_{s_2} \rangle \dots \langle \gamma_{s_k} | \gamma_{s_1} \rangle, \quad (1.2.42)$$

где суммирование ведется по всем наборам  $s_1, \dots, s_k$  от 1 до  $s$ , таких наборов  $s^k$  ( $s$  — число стадий). Вторая формула связывает коэффициенты характеристического многочлена для матрицы  $K$  с равновесными потоками: коэффициент при  $\lambda^{\ell-k}$  равен

$$(-1)^k \sum_{1 \leq i_1 < \dots < i_k \leq \ell} \lambda_{i_1} \dots \lambda_{i_k} = \sum_{s_1 < \dots < s_k} (V^*)^k w_{s_1}^* \dots w_{s_k}^* Gr(\gamma_{s_1}, \dots, \gamma_{s_k}), \quad (1.2.43)$$

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

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

Суммирование в (1.2.43) ведется по всем наборам  $s_1 < \dots < s_k$ ; их число равно  $C_s^k$  — числу сочетаний из  $s$  по  $k$ .

Развитый подход может быть использован для широкого класса неидеальных систем. Наиболее простые выражения естественно получаются для

идеальных систем, т. е. систем, для которых выполнено, в частности, уравнение состояния идеального газа<sup>9)</sup>.

Соотношения (1.2.42), (1.2.43) верны в широких предположениях и для неидеальной кинетики (1.2.10) (в том числе для кинетики Марселена—де Донде [179], для неидеальных систем, рассмотренных в [220] и т. п.) и даже для невыпуклых термодинамических функций. В каждом конкретном случае необходимо записать выражение для скалярного произведения  $\langle x|y \rangle$ , т. е. выписать формулы для  $\partial\mu_i/\partial N_j$ , а затем воспользоваться (1.2.42), (1.2.43). Для одной реакции их анализ показывает, что, вообще говоря, чем больше реагентов, тем больше возможное время  $\tau$  релаксации к равновесию ( $\tau = -1/(\text{Re } \lambda)$ ). Это вполне естественно (грубо говоря, для одностадийной реакции оно растет пропорционально квадрату числа реагентов при заданном равновесном потоке и балансе).

Кроме того, для реакций, идущих с изменением объема, время релаксации при  $T, P = \text{const}$  обычно меньше по сравнению с условиями  $T, V = \text{const}$ , т. е.  $\tau_{T,P} < \tau_{T,V}$ . Для 2–3-стадийных схем превращений выражения (1.2.42), (1.2.43) могут быть записаны «со скоростью ручки». Для сложных реакций их запись может быть автоматизирована с помощью систем аналитических преобразований на ЭВМ [156].

Значение простых формул (1.2.42), (1.2.43) состоит в том, что они связывают величины, определяемые в экспериментах разного рода. Величины  $\lambda$  определяются в релаксационных экспериментах [6], а  $w_s^*$  — в опытах по изотопному обмену [302]. В коэффициенты при  $w_s^*$  входят лишь равновесные данные (количества веществ  $N^*$ , объем  $V^*$  и т. п.) и стехиометрические числа предположительного механизма (векторы  $\gamma_s$ ). Для единственной реакции соотношение типа (1.2.42) получено, например, в [506]. В [302] оно используется для установления взаимосвязи скорости обмена и химической релаксацией.

4. Способы согласования кинетики с термодинамикой не исчерпываются принципом детального равновесия. В литературе по физической химии (даже в учебниках) нередко утверждается, что для согласования необходимо выполнение этого принципа. Для закона действия масс (ЗДМ) поэтому предполагают, что отношение констант скорости прямой и обратной реакций равно константе равновесия, вычисленной по правилам термодинамики. Это равенство, очевидно, следует из термодинамики в тех случаях, когда в системе протекает только две реакции: прямая и обратная, — или когда все стадии линейно независимы. Столь же очевидно, что в общем случае сложной химической реакции такое равенство из термодинамики не следует и для его обоснования нужно применять микроскопические соображения, например, принцип микроскопической обратимости [184, 451].

<sup>9)</sup> В свое время М. П. Вукалович и И. И. Новиков [154] проанализировали 150 уравнений состояния. Современное состояние проблемы представлено в [340, 400]. Термодинамический анализ моделей химической кинетики для нелинейных уравнений состояния заслуживает отдельного исследования. В этом случае аппарат термодинамических функций Ляпунова также будет работать, но только в областях выпуклости этих функций. Результаты такого анализа будут иметь уже локальный характер.

При рассмотрении и необратимых стадий для согласования термодинамики и кинетики может быть сформулировано так называемое условие сбалансированности. Оно выделено среди прочих способов согласования кинетики с термодинамикой тем, что может рассматриваться как следствие применимости эргодического марковского макроописания<sup>10)</sup>. Первоначально условие сбалансированности в несколько ином виде возникло как удобный прием изучения открытых систем (комплексная сбалансированность [494]). Оно представляет собой систему линейных соотношений между кинетическими множителями  $w_r^0$  для элементарных реакций рассматриваемой схемы превращений.

Если кинетика изолированной системы согласована с термодинамикой, то легко построить термодинамические функции Ляпунова  $G(N, \text{const})$  для всех классических условий. Вводя, как и выше, скалярное произведение

$$\langle x|y \rangle = \sum_{i,j} x_i \frac{\partial^2 G}{\partial N_i \partial N_j} \Big|_{N=N^*} y_j,$$

можно достаточно просто записать матрицу линейного приближения в окрестности равновесия  $K$ . По сравнению с системами с детальным равновесием специфика  $K$  здесь состоит в том, что в  $K$  выделяется симметричная и антисимметричная части. Последняя обуславливает возможность затухающих колебаний в окрестности точки комплексного балансирования (этот факт был пропущен в [395]).

### 1.2.3. Термодинамический критерий упрощения нестационарных кинетических моделей

Анализ протекания сложной химической реакции вдали от равновесия требует привлечения термодинамических характеристик. Таковыми являются термодинамические функции Ляпунова. Выше они использовались при анализе проблемы линеаризации вблизи равновесия. Как будет показано здесь, такие характеристики могут быть использованы при упрощении нестационарных кинетических моделей сложных химических реакций, протекающих в закрытых системах. Типичной является ситуация, когда для данных условий неизвестна минимальная совокупность стадий, ведущая процесс. Поэтому при решении задачи упрощения некой общей схемы химического превращения иногда целесообразно исходить из максимального в некотором смысле механизма. Например, в рамках заданного числа веществ и молекулярности элементарной стадии таким механизмом может быть комбинаторно максимальный механизм  $M_{\text{max}}$ . В литературе уже имеется несколько достаточно полных механизмов различных реакций (окисление водорода см., например,

<sup>10)</sup> Это показано А. Н. Горбанем [167] на основании подхода Л. И. Розоноэра [315, 344, 345]. Тут же заметим, что марковское макроописание по своей детальности занимает промежуточное положение между уравнением Лиувилля и макроскопическими уравнениями. Оно было введено в статическую физику в работе Эренфестов [172], которые описывали с помощью цепи Маркова «грубую функцию распределения», полученную из детальной усреднением по ячейкам фазового пространства. Впрочем, роль такого огрубления была ясна еще Гиббсу [157, с. 458–463].

в [189], горение метана в [272]). В рамках заданных ограничений комбинаторно максимальный механизм очевидно естественный. Существенным признаком  $M_{\max}$  является наличие в нем линейно зависимых стадий.

Для простоты рассмотрим процесс в условиях  $T, V = \text{const}$ , тогда кинетическая модель нестационарной химической реакции в закрытой системе в соответствии с (1.2.3) примет вид

$$\dot{\mathbf{c}} = \sum_s \gamma_s w_s(\mathbf{c}), \quad \mathbf{c}(0) = \mathbf{c}^0, \quad (1.2.44)$$

где  $\mathbf{c}$  — вектор концентраций,  $w_s$  — скорость  $s$ -ой элементарной стадии,  $\gamma_s$  — стехиометрический вектор  $s$ -ой стадии. Скорость изменения во время термодинамической функции, отнесенной к объему  $V$ , согласно (1.2.24) задается выражением

$$\dot{g} = - \sum_s w_s \ln \frac{w_s^+}{w_s^-}, \quad (1.2.45)$$

где суммирование ведется по всем стадиям, входящим в заданный механизм реакций. Поэтому каждой стадии можно поставить в соответствие функцию  $\dot{g}_s = -w_s \ln(w_s^+/w_s^-)$ , которая характеризует вклад  $s$ -ой стадии в изменение свободной энергии всей реакции. Термодинамической долей  $s$ -ой стадии в данном механизме  $M$  естественно назвать отношение

$$g_s = \frac{\dot{g}_s}{\dot{g}}. \quad (1.2.46)$$

Термодинамической долей механизма  $M$  относительно  $M_{\max}$  назовем отношение  $Q = \dot{g}/\dot{g}_{\max}$ , где  $\dot{g}_{\max}$  — изменение функции  $g$ , отвечающей максимальному механизму  $M_{\max}$ .

Таким образом, каждой стадии некоторого механизма  $M$  можно дать ее термодинамическую характеристику (1.2.46), а для каждого частного механизма  $M$  дать его термодинамическую долю в  $M_{\max}$ . Легко видеть, что в каждый момент времени  $t$   $\max Q$  достигается на  $M_{\max}$  — максимальном механизме, содержащем наибольшее число стадий, т. е. всегда  $0 \leq Q \leq 1$ . Аналогично и  $0 \leq g_s \leq 1$ . По аналогии с  $g_s$  и  $Q$  можно определить термодинамическую долю пути реакции (путь реакции — совокупность стадий, отвечающая набору стехиометрических чисел [382]).

Введем понятие  $\delta$ -представительности. Назовем механизм  $M$   $\delta$ -представительным в  $M_{\max}$ , если  $Q \geq \delta$  (в качестве  $\delta$  может быть задана величина, близкая к единице, например,  $\delta = 0,95$ ). Аналогично может быть определена  $\delta$ -представительность некоторой  $s$ -ой стадии в данном механизме  $M$ .

Таким образом, для определения значимости той или иной стадии или некоторого частного механизма относительно максимального механизма предлагается использовать их термодинамические характеристики — доли  $g_s$  и  $Q$ . Так, если два механизма  $M_1$  и  $M_2$  различаются лишь  $s$ -ой стадией и, начиная с некоторого момента времени  $t = t_0$   $Q_1 = \delta$ , т. е.  $M_1$  стал  $\delta$ -представительным в  $M_2$ , то при  $t > t_0$  естественно  $s$ -ю стадию отбросить и рассматривать лишь  $M_1$ . Признаком того, что  $M_1$  будет  $\delta$ -представительным для всех  $t > t_0$ ,

является выполнение неравенства  $dg_s/dt \leq 0$  для всех  $t \geq t_0$ . Для выполнения последнего достаточно потребовать равновесности  $s$ -ой стадии или квазистационарности по всем ее реагентам. В общем случае термодинамическая доля стадии может меняться и не монотонно. Поэтому представляется важной возможность дать априорные оценки изменения термодинамической доли тех или иных стадий при релаксации процесса с некоторых начальных условий к равновесию. При отсутствии таких оценок в реальных расчетах необходимо в каждый момент времени оценивать вклад каждой стадии в скорость изменения  $g$  и проводить соответствующий контроль точности. Легко видеть, что приведенные рассуждения справедливы и для механизмов  $M_1$ ,  $M_2$ , различающихся любым числом стадий.

Заметим, что вне равновесия ( $\mathbf{c} \neq \mathbf{c}^*$ ) величина  $g_s(\mathbf{c})$  определена и удовлетворяет неравенствам:  $0 \leq g_s(\mathbf{c}) \leq 1$ . При стремлении  $\mathbf{c}$  к равновесию  $\mathbf{c}^*$  в  $g_s(\mathbf{c})$  возникает неопределенность типа  $0/0$ , однако, как можно показать,  $g_s(\mathbf{c})$  при  $\mathbf{c} \rightarrow \mathbf{c}^*$  имеет конечный предел (с вероятностью 1)

$$g_s(\mathbf{c}^*) = \frac{w_s^* \left( \sum_i a_i (\beta_{si} - \alpha_{si}) / c_i^* \right)^2}{\sum_k w_k^* \left( \sum_i a_i (\beta_{ki} - \alpha_{ki}) / c_i^* \right)^2}, \quad (1.2.47)$$

где конечные величины  $a_i$  отвечают собственным направлениям в окрестности равновесия  $\mathbf{c}^*$  и определяются как константами скоростей стадий, так и начальными условиями  $\mathbf{c}^0$ .

Задача нахождения  $a_i$  является самостоятельной проблемой и связана с оценкой характеристических чисел матрицы линеаризованной системы (1.2.44) в точке равновесия. Эта проблема имеет большое значение при решении обратной задачи кинетики — оценивании констант скоростей стадий по экспериментально наблюдаемым релаксациям скорости химической реакции.

Формальное обоснование возможности использования скорости убыли термодинамических функций Ляпунова в качестве критерия дискриминации механизмов сводится к доказательству близости решений двух систем дифференциальных уравнений: (1.2.44) и  $\dot{\tilde{\mathbf{c}}} = \sum_s \gamma_s w_s(\tilde{\mathbf{c}}) - \varepsilon(\tilde{\mathbf{c}})$ , которые имеют

одни начальные данные ( $\tilde{\mathbf{c}}(0) = \mathbf{c}^0$ ), совпадающие точки равновесия  $\tilde{\mathbf{c}}^* = \mathbf{c}^*$  и однотипные функции Ляпунова  $g$  и  $\dot{g}$  вида (1.2.45). Сокращенная система для  $\tilde{\mathbf{c}}$  строится путем отбрасывания стадий (некоторых слагаемых  $w_s$ ), малых в смысле определенной  $\delta$ -представительности. В этом случае существует равномерная в  $S^*$  (области притяжения  $\mathbf{c}^* = \tilde{\mathbf{c}}^*$ ) оценка времени  $t^*$  такого, что решения  $\mathbf{c}(t)$  и  $\tilde{\mathbf{c}}(t)$  находятся в  $\varepsilon$ -окрестности равновесия  $\mathbf{c}^*$  для всех  $t > t^*$ . По времени  $t^*$  может быть найдена та  $\delta$ -представительность, которая обеспечит близость решений полной и сокращенной систем при  $t \geq 0$ , если начальные данные  $\tilde{\mathbf{c}}(0) = \mathbf{c}^0 \in S^*$ .

Действительно, малость  $w_s \ln w_s^+ / w_s^-$  означает малость  $w_s$  (но не наоборот) и в системе для  $\tilde{\mathbf{c}}$  функция  $\varepsilon(\tilde{\mathbf{c}})$  является малым возмущением. Су-

существование конечного  $t^*$  позволяет найти такое  $\delta$ , что  $|c_i(t) - \bar{c}_i(t)| < \varepsilon$  при  $0 \leq t \leq t^*$ , а значит и при всех  $t \geq 0$ . Существенным в наших рассмотренных является сохранение ранга механизма (ранга матрицы стехиометрических векторов  $\gamma_s$ ), т. е. допустимо отбрасывание тех стадий, которые не меняют равновесия системы (линейно зависимых стадий).

Таким образом, термодинамические функции Ляпунова могут быть использованы для упрощения механизмов и соответствующих им кинетических моделей сложных реакций в закрытых системах. Упрощение механизмов производится на основе введенного понятия  $\delta$ -представительности. Это понятие характеризует термодинамическую долю данного частного механизма относительно максимально возможной совокупности стадий. Среди частных механизмов является существенным тот, который обеспечивает  $\delta$ -представительность, большую априори заданной. При этом обеспечивается и близость поведения сокращенной и полной моделей. Рассмотрение процесса в динамике дает возможность говорить о смене во времени одного существенного механизма другим.

В настоящее время в литературе развивается несколько подходов дискриминации механизмов сложных химических реакций и оценки значимости их составляющих (см., например, обзор [34]). Здесь лишь упомянем работы Гонтковской [161, 162] и Нейгауз [306], где развивается метод «больших скоростей». Значимыми здесь являются стадии, скорости которых выше некоторого уровня, определяемого стадией с максимальной скоростью. По существу используется отличная от термодинамической кинетическая доля стадии

$$g_{ij} = \frac{|w_{ij}|}{\sum_k |w_{ik}|},$$

где  $w_{ij}$  — скорость изменения концентрации  $i$ -го реагента в  $j$ -ой стадии;  $w_{ij} = \gamma_{ji} w_j$ . Эта характеристика представляет собой удельную долю скорости данной стадии в общей скорости изменения концентрации данного вещества.

Использование матрицы  $(g_{ij})$  позволяет оценивать вклад стадий в изменение концентрации реагентов. Для закрытых систем, для которых может быть определена скорость убыли термодинамических функций Ляпунова и вклад в нее каждой стадии, использование термодинамических характеристик (1.2.46) представляется более естественным. Вместо матрицы кинетических долей  $(g_{ij})$  достаточно векторной характеристики  $g_s$ .

Предложенный термодинамический критерий выделения частных механизмов был применен нами при анализе детального механизма процесса газофазного окисления водорода [190]. В расчетах было показано, что термодинамическая доля отдельных стадий может существенно меняться в ходе процесса, т. е. в разные моменты времени ведущими могут быть разные частные механизмы. В дальнейшем В. И. Димитровым [189] в результате детального численного анализа кинетической модели этого процесса были выделены в широком интервале изменения давлений и температур области, где значимыми в смысле термодинамического критерия является вполне определенный набор стадий из максимально возможного механизма.

Важно, что эти области согласуются с известными пределами воспламенения на  $PT$ -диаграмме<sup>11)</sup>.

Заканчивая данный параграф, посвященный применению термодинамических функций Ляпунова для упрощения нестационарных кинетических моделей, укажем на еще одну возможность использования  $G(\mathbf{c})$  и  $\dot{G}(\mathbf{c})$  для анализа динамики закрытых химических систем. Пусть нестационарная кинетическая модель записана в виде  $\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{f}(\mathbf{c})$  и пусть для соответствующих условий определены  $G(\mathbf{c})$  и  $\dot{G}(\mathbf{c})$ , аналогично тому, как это сделано в параграфе 1.2.2, тогда  $\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{f}(\mathbf{c})$  можно представить как

$$\frac{d\mathbf{c}}{dG} = \frac{\mathbf{f}}{\dot{G}},$$

где начальное и конечное значения  $G^0 = G(\mathbf{c}^0)$  и  $G^* = G(\mathbf{c}^*)$  известны.

В таком представлении исходной динамической системы в качестве нового независимого переменного выступает  $G$  и интегрирование осуществляется на некотором конечном интервале ( $G^0, G^*$ ). При приближении к равновесию в отношении  $\mathbf{f}(\mathbf{c})/\dot{G}(\mathbf{c})$  возникает неопределенность типа  $0/0$ , однако она может быть раскрыта аналогично (1.2.47). Вообще говоря, при интегрировании системы относительно  $d\mathbf{c}/dG$  знание равновесного состава  $\mathbf{c}^*$ , фигурирующего в традиционных определениях

$$G(\mathbf{c}) = \sum_i c_i \left( \ln \frac{c_i}{c_i^*} - 1 \right),$$

не обязательно, так как новая система автономна относительно  $G$  (правая часть не зависит от  $G$ ) и ее решение определено с точностью до сдвига по  $G$ . Согласно (1.2.45) в  $\dot{G}$  равновесный состав не входит.

#### 1.2.4. Построение термодинамических ограничений на динамику сложных химических процессов

Выше были определены термодинамические функции Ляпунова

$$G(\mathbf{N}, \text{const})$$

для различных условий осуществления процесса в закрытой системе. В частности, для  $T, V = \text{const}$  перепишем  $G$  в виде

$$G^*(\mathbf{N}) = \sum_i N_i (\ln N_i - \ln N_i^* - 1), \quad (1.2.48)$$

<sup>11)</sup> К сожалению, мы не имеем возможности более подробно остановиться на важной для практики проблеме дискриминации механизмов сложных реакций. Эта область в связи с запросами химической технологии и газовой динамики активно развивается. Например, в Институте механики МГУ под руководством С. А. Лосева создан Центр «Авогадро», который знаменует новый этап развития химической информатики — от баз и банков данных к банкам знаний. А в части численного и качественного исследования уравнений химической кинетики шагом вперед является создание ИВС — информационно-вычислительных систем, позволяющих автоматизировать основные этапы построения и анализа конкретных математических моделей.

традиционным в математической литературе по химической кинетике, начиная еще с работы Зельдовича [210, 211]. Выражение для  $G^*(N)$  (1.2.48) отличаются от  $G$ , полученного исходя из энтропии (1.2.31), на постоянную, равную балансу  $\sum_i m_i N_i = N_0$ . Заметим здесь, что для  $U, V = \text{const}$  и  $H, P = \text{const}$  аналогичных (1.2.48) простых форм записи  $G(N)$  нет.

Величина  $RTG^*$  имеет смысл свободной энергии. Для вычисления  $G^*(N)$  согласно (1.2.48) достаточно знать положение  $N^*$ . Так как  $\dot{G}^* \leq 0$  и равенство достигается в точках детального равновесия, то существуют ограничения на нестационарное поведение закрытой системы, не зависящие от механизма реакции. Именно, если начальный состав  $N \neq N^*$ , то другой состав  $N'$  может реализоваться в ходе реакции только в том случае, когда:

а)  $N'$  удовлетворяет тем же балансным соотношениям, что и  $N$ :

$$\sum_i a_{ki} N'_i = \sum_i a_{ki} N_i \quad \text{для любых } k, \quad (1.2.49)$$

б)

$$G(N') < G(N). \quad (1.2.50)$$

Последнее означает, что функция  $G$  — монотонно убывающая вдоль решений уравнений кинетики.

Система может попасть с течением времени из точки  $N$  в точку  $N'$  только в том случае, когда  $G(N') < G(N)$ . Но это не единственное ограничение.

Рассмотрим систему из трех изомеров  $A_1, A_2, A_3$  (например, процесс изомеризации бутенов, протекающий по схеме  $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3 \rightleftharpoons A_1$  и активно используемый в работах [391, 436, 531]). Зададимся некоторой точкой детального равновесия  $N^* = (N_1^*, N_2^*, N_3^*)$  и примем нормировочное условие  $N_1 + N_2 + N_3 = 1$ . В этом случае

$$G = N_1 \ln \frac{N_1}{N_1^*} + N_2 \ln \frac{N_2}{N_2^*} + N_3 \ln \frac{N_3}{N_3^*} - 1.$$

Линии уровня  $G$  (их уравнения есть  $G(N) = \text{const} = g$ ) в треугольнике  $N_1 + N_2 + N_3 = 1$  изображены на рис. 1.1. Видно, что при  $g > \min G(N)$  на границе треугольника линия уровня  $G(N) = g$  перестает быть замкнутой кривой, а при  $g > \min_{N_3=0} G(N)$  линия уровня  $G(N) = g$  распадается на несколько

отрезков кривой. Каждый из этих отрезков разбивает треугольник на две части — в одной из них  $G(N) > g$ , а в другой есть точки, где  $G(N) < g$ , но могут быть также и такие точки, где  $G(N) > g$ . Из второй области попасть в первую в ходе реакции не удастся, даже если в начальный момент  $G(N) > g$ . Это связано с невозможностью для решения уравнений кинетики пересечь кривую  $G(N)$  «изнутри», переходя из области II в область I. При этом нарушилась бы монотонность  $G$  вдоль решения  $N(t)$ .

Нетрудно видеть, что в вершине многогранника реакции  $D$  функция  $G$  достигает локально максимального значения (это следствие строгой выпуклости  $G$  и того, что точка ее минимума положительна). Поэтому вблизи каждой

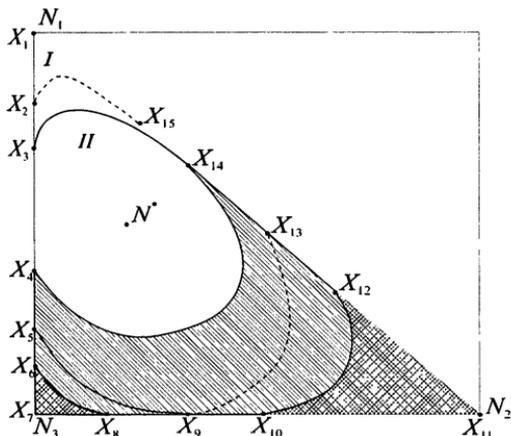


Рис. 1.1. Линии уровня функции  $G(N)$  в области недоступности для системы трех изомеров

вершины, а также вблизи некоторых граней можно с помощью функции  $G$  сконструировать область  $\tilde{R}$ , «недоступную извне». Алгоритм построения  $\tilde{R}$  вблизи произвольного множества вершин многогранника реакции  $D$  дан А. Н. Горбанем [166, 167]. Мы же здесь в качестве реализации общей схемы приведем лишь примеры, отвечающие системе трех изомеров и процессу гомогенного окисления водорода.

Для системы трех изомеров (рис. 1.1) положение равновесия  $N^*$  определяет соотношение между минимумами функции  $G$  на ребрах  $d$  многогранника  $D$  — числами  $M_d = \min_{N \in d} G(N)$ . Равновесие  $N^*$  можно задать таким образом, чтобы выполнялись неравенства  $M_{X_1 X_7} < M_{X_1 X_{11}} < M_{X_7 X_{11}}$ . В этом случае областями недоступности для вершин  $X_1$ ,  $X_7$ ,  $X_{11}$  и ребра  $X_7 X_{11}$  являются следующие многоугольники

$$\begin{aligned} \tilde{R}(X_1) &= \{X_1 X_3 X_{14}\}, & \tilde{R}(X_7) &= \{X_7 X_5 X_9\}, \\ \tilde{R}(X_{11}) &= \{X_{11} X_9 X_{13}\}, & \tilde{R}(X_7 X_{11}) &= \{X_7 X_{11} X_{14} X_4\}. \end{aligned} \quad (1.2.51)$$

Выбор начальных условий определяет термодинамические ограничения  $G(N_0) > G(N_1)$  на возможную область составов. В качестве начальных условий  $N_0$  рассмотрим  $(N_1, 0, 0)$ .  $N_0$  соответствует линия уровня  $G(N) = G(N_0)$ . Тогда области  $\{X_7 X_6 X_8\}$  и  $\{X_{11} X_{10} X_{12}\}$  будут недоступны из вершины  $X_1$  по термодинамике. Однако (1.2.51) показывает, что кинетическая кривая  $N(t)$ , выходящая из вершины  $X_1$ , не может пересечь линию уровня  $G(N) = M_{X_1 X_7}$  (кривую  $X_4 X_{14}$ ), и область  $\{X_{14} X_4 X_7 X_{11}\}$  является недоступной. Очевидно, что ограничения, налагаемые на динамику системы множествами  $\tilde{R}(N)$ , либо сильнее чисто термодинамических, либо совпадают с ними. В данном случае они сильнее, когда  $N_0 \in \{X_1 X_{14} X_3\}$ . Если же  $N_0 \in \{N \in D: G(N) \leq M_{X_1 X_7}\}$ , то ограничения совпадают.

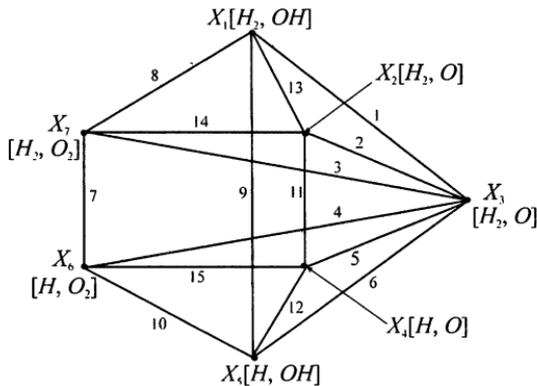


Рис. 1.2. Многогранник реакции для процесса гомогенного окисления водорода

Процесс гомогенного окисления водорода рассмотрим при  $T, V = \text{const}$  и в закрытой системе. Список веществ, участвующих в реакции, возьмем следующий:

$$\begin{aligned} N_1 &= \text{H}_2, & N_2 &= \text{O}_2, & N_3 &= \text{H}_2\text{O}, \\ N_4 &= \text{OH}, & N_5 &= \text{H}, & N_6 &= \text{O}. \end{aligned} \quad (1.2.52)$$

Ограничимся рассмотрением стехиометрической смеси (0,5 моль  $\text{H}_2 + 0,25$  моль  $\text{O}_2$ ). Анализ строения многогранника реакции  $D$  для данной системы (1.2.52) при различных значениях балансов дан в работе [482]. Для стехиометрической

Таблица 1.1

Значения параметров состояния при разных температурах

Параметр состояния	Температура $T$ , К					
	2 500	3 000	3 300	3 500	3 700	4 000
$N_1^*$	$2,70 \cdot 10^{-2}$	$8,93 \cdot 10^{-2}$	$1,32 \cdot 10^{-1}$	$1,50 \cdot 10^{-1}$	$1,51 \cdot 10^{-1}$	$1,24 \cdot 10^{-1}$
$N_2^*$	$1,01 \cdot 10^{-2}$	$3,09 \cdot 10^{-2}$	$4,36 \cdot 10^{-2}$	$4,76 \cdot 10^{-2}$	$4,61 \cdot 10^{-2}$	$3,51 \cdot 10^{-2}$
$N_3^*$	$4,64 \cdot 10^{-1}$	$3,56 \cdot 10^{-1}$	$2,50 \cdot 10^{-1}$	$1,75 \cdot 10^{-1}$	$1,09 \cdot 10^{-1}$	$4,22 \cdot 10^{-2}$
$N_4^*$	$1,48 \cdot 10^{-2}$	$6,24 \cdot 10^{-2}$	$1,03 \cdot 10^{-1}$	$1,23 \cdot 10^{-1}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$1,11 \cdot 10^{-1}$
$N_5^*$	$4,11 \cdot 10^{-3}$	$4,70 \cdot 10^{-2}$	$1,32 \cdot 10^{-2}$	$2,27 \cdot 10^{-2}$	$3,51 \cdot 10^{-1}$	$5,58 \cdot 10^{-1}$
$N_6^*$	$1,45 \cdot 10^{-3}$	$1,98 \cdot 10^{-2}$	$5,99 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-1}$	$1,70 \cdot 10^{-1}$	$2,77 \cdot 10^{-1}$
$P$	$5,21 \cdot 10^{-1}$	$6,06 \cdot 10^{-1}$	$7,21 \cdot 10^{-1}$	$8,30 \cdot 10^{-1}$	$9,56 \cdot 10^{-1}$	1,15
$\rho$	$4,33 \cdot 10^{-4}$	$3,61 \cdot 10^{-4}$	$3,28 \cdot 10^{-4}$	$3,09 \cdot 10^{-4}$	$2,93 \cdot 10^{-4}$	$2,71 \cdot 10^{-4}$

Таблица 1.2

Значения минимумов  $g$  на ребрах многогранника реакции

$M_d$	Температура $T$ , К					
	2500	3000	3300	3500	3700	4000
$M_1$	-0,4975	-0,4854	-0,4456	-0,3843	-0,2797	-0,0214
$M_2$	-0,4751	-0,4273	-0,3904	-0,3607	-0,3195	-0,2134
$M_3$	-0,5002	-0,4695	-0,3983	-0,3073	-0,1684	-0,1450
$M_4$	-0,4704	-0,4087	-0,3705	-0,3568	-0,3580	-0,3810
$M_5$	-0,4678	-0,4040	-0,3892	-0,4247	-0,5203	-0,7792
$M_6$	-0,4783	-0,4545	-0,4577	-0,4678	-0,4731	-0,4332
$M_7$	1,4941	0,5261	0,1103	-0,1078	0,2758	-0,4237
$M_8$	1,2540	0,3096	-0,0068	-0,1111	-0,1258	0,0176
$M_9$	1,5560	0,4720	-0,0347	-0,1740	-0,3118	-0,3756
$M_{10}$	3,1615	1,2074	0,4060	0,0055	-0,2899	-0,5414
$M_{11}$	3,3648	1,3689	0,4851	-0,0007	-0,4075	-0,8691
$M_{12}$	3,1619	1,2085	0,3891	-0,0544	-0,4304	-0,8702
$M_{13}$	1,5526	0,4638	0,0334	-0,1604	-0,2737	-0,2885
$M_{14}$	1,5045	0,5795	0,2180	0,0502	-0,0556	-0,0890
$M_{15}$	5,0389	2,2767	1,0765	0,4286	-0,1063	-0,7036
$G(N_0)$	1,5116	0,6340	0,3525	0,2666	0,2713	0,4380

смеси  $D$  изображен на рис. 1.2. Результаты расчета<sup>12)</sup> равновесных составов и давления для различных температур представлены в табл. 1.1. В табл. 1.2. представлены результаты минимизации функции

$$G(N) = \sum_{i=1}^6 N_i \left( \ln \frac{N_i}{N_i^*} - 1 \right)$$

на ребрах многогранника реакции. Для построения областей недоступности существенным является расположение чисел  $M_d = \min_{N \in d} G(N)$  на прямой.

В табл. 1.3 приведены упорядоченные массивы минимальных значений  $G$  на ребрах  $D$  для различных значений  $T$ .

<sup>12)</sup> В расчетах принимал участие С. Г. Федоренко.

Таблица 1.3

Соотношение между реберными минимумами при разных температурах

$T = 2500 \text{ K}$
$M_{15} > M_{11} > M_{12} > M_{10} > M_9 > M_{13} > M_{14} > M_7 > M_8 > M_5 > M_4 > M_2 > M_6 > M_1 > M_3$
$T = 3000 \text{ K}$
$M_{15} > M_{11} > M_{12} > M_{10} > M_{14} > M_7 > M_9 > M_{13} > M_8 > M_5 > M_4 > M_2 > M_6 > M_1 > M_3$
$T = 3300 \text{ K}$
$M_{15} > M_{11} > M_{10} > M_{12} > M_{14} > M_7 > M_9 > M_{13} > M_8 > M_4 > M_5 > M_2 > M_3 > M_1 > M_6$
$T = 3500 \text{ K}$
$M_{15} > M_{14} > M_{10} > M_{11} > M_{12} > M_7 > M_8 > M_{13} > M_9 > M_3 > M_4 > M_2 > M_1 > M_5 > M_6$
$T = 3700 \text{ K}$
$M_{14} > M_{15} > M_8 > M_3 > M_{13} > M_7 > M_1 > M_{10} > M_9 > M_2 > M_4 > M_{11} > M_{12} > M_6 > M_5$
$T = 4000 \text{ K}$
$M_3 > M_8 > M_1 > M_{14} > M_2 > M_{13} > M_9 > M_4 > M_7 > M_6 > M_{10} > M_{15} > M_5 > M_{11} > M_{12}$

В соответствии с общей схемой области недоступности строятся в четыре этапа.

#### Определение точки детального равновесия

Для определения конечного состава продуктов сгорания, содержащих  $n$  уравнений. Исходная система включает следующие группы соотношений:

- 1) закон действия масс;
- 2) материальные балансы;
- 3) уравнения, задающие условия протекания процесса ( $V = \text{const}$ , либо  $P = \text{const}$ , либо  $U = \text{const}$ ).

Сокращенный список веществ для системы  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  примем (1.2.52).

- а) Условия равновесия:

$$\frac{p_5^2}{p_1} = K_1, \quad \frac{p_6^2}{p_1} = K_2, \quad \frac{p_5^2 p_6}{p_3} = K_3, \quad \frac{p_5 p_6}{p_4} = K_4, \quad (1.2.53)$$

где  $K_i$  — константы равновесия соответствующих реакций,  $p_i$  — парциальные равновесные давления реагентов  $N_i$ .

- б) Материальные балансы

$$2p_1 + 2p_2 + p_4 + p_5 = M_T, \quad 2p_2 + p_3 + p_4 + p_6 = \frac{1}{2}M_T, \quad (1.2.54)$$

где  $M_T$  — число молей топлива  $\text{HO}_{1/2}$ , выбирается так, чтобы  $P = M_T$ .

в) Уравнение состояния

$$M_T = RT\rho m_T, \quad (1.2.55)$$

где  $\rho$  — плотность,  $m_T$  — молекулярный вес смеси.

Система нелинейных уравнений (1.2.53)–(1.2.55) решалась стандартным итерационным методом. Результаты расчетов равновесия составов при разных  $T$  приведены в табл. 1.1.

*Минимизация  $G(N)$  на ребрах многогранника реакции*

Для  $T, V = \text{const}$  минимум  $G$  ищется, как

$$\min_{p \in d} \sum_i p_i \left( \ln \frac{p_i}{p_i^*} - 1 \right), \quad (1.2.56)$$

где  $\mathbf{p} = p_1, \dots, p_n$  — вектор состава,  $\mathbf{p}^*$  — его равновесные значения,  $d$  — ребра многогранника реакции  $D$ . Например, для  $d_4$  — ребра 4 на рис. 1.2, минимизация осуществляется следующим образом. Ребро  $d_4$  задается равенствами

$$p_5 = 4p_2, \quad p_3 = \frac{1}{2}M_T - 2p_2. \quad (1.2.57)$$

Из условия  $\partial G / \partial p_2 = 0$  получаем

$$p_2^5 - \frac{p_2^* p_5^{*4}}{2^6 p_3^{*2}} \left( p_2^2 - \frac{1}{2}M_T p_2 + \frac{1}{16}M_T^2 \right) = 0. \quad (1.2.58)$$

Решая уравнение (1.2.58) относительно  $p_2$ , затем находя  $p_5$  и  $p_3$  согласно (1.2.57), выбирая среди всех корней те, которые принадлежат многограннику реакции, и, наконец, вычисляя  $G$  при значениях «подходящих» корней и отбирая наименьшие, получаем  $M_d = \min G$  на соответствующем ребре. Результаты минимизации и упорядочения  $M_d$  представлены в табл. 1.2 при разных температурах.

*Построение областей недоступности*

После расчета равновесия и минимизации  $G$  строится базисный набор универсальных инвариантных множеств [167]. Этот этап наиболее трудоемкий. Для отыскания, например, всех связанных графов, множество вершин которых  $l$ , а ребра — те  $d \in P(l)$ , для которых  $M_d > \varepsilon(l) = \max_i M_i$  необходимо сделать

$\sum_{i=1}^6 C_7^i = 126$  переборов для каждой  $T$ . Некоторые результаты проведенных расчетов представлены на рис. 1.3, где приведен эскиз вычисленных областей недоступности для одной из температур.

Наконец, на четвертом этапе производится рассечение  $D$  двумерными плоскостями составов и проектирование на них областей недоступности. Многогранник  $D$  четырехмерен, поэтому для наглядности полезно построить соответствующие двумерные проекции.

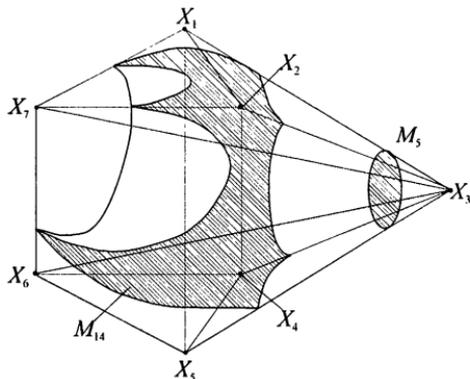


Рис. 1.3. Эскиз области недоступности при 2500 К

### Построение проекций областей недоступности

Уравнения, задающие проекции  $G$  на плоскости различных составов, строятся следующим образом:

Например, выражая  $p_5$  и  $p_6$  из законов сохранения (1.2.54)

$$p_5 = M_T - 2p_1 - 2p_3 - p_4, \quad p_6 = \frac{1}{2}M_T - 2p_2 - p_3 - p_4 \quad (1.2.59)$$

и подставляя (1.2.59) в (1.2.56), после дифференцирования  $G$  по оставшимся переменным получаем

$$\frac{\partial G}{\partial p_1} = 0: \quad \frac{p_1}{(M_T - 2p_1 - 2p_3 - p_4)^2} = \frac{p_1^*}{p_5^{*2}}, \quad (1.2.60)$$

$$\frac{\partial G}{\partial p_2} = 0: \quad \frac{p_2}{(\frac{1}{2}M_T - 2p_2 - p_3 - p_4)^2} = \frac{p_2^*}{p_6^{*2}}, \quad (1.2.61)$$

$$\frac{\partial G}{\partial p_3} = 0: \quad \frac{p_3}{(M_T - 2p_1 - 2p_3 - p_4)^2 (\frac{1}{2}M_T - 2p_2 - p_3 - p_4)} = \frac{p_3^*}{p_5^{*2} p_6^*}, \quad (1.2.62)$$

$$\frac{\partial G}{\partial p_4} = 0: \quad \frac{p_4}{(M_T - 2p_1 - 2p_3 - p_4)(\frac{1}{2}M_T - 2p_2 - p_3 - p_4)} = \frac{p_4^*}{p_5^* p_6^*}. \quad (1.2.63)$$

Выбирая из (1.2.60)–(1.2.63) любые два уравнения, получим соответствующую проекцию. Так, решая два уравнения (1.2.60), (1.2.61) относительно  $p_1$  и  $p_2$ , получим  $p_1 = p_1(p_3, p_4)$  и  $p_2 = p_2(p_3, p_4)$ . Соответствующая функция  $G(p_3, p_4)$  задает искомую проекцию  $G(p)$  на плоскость  $(p_3, p_4)$ . Аналогично могут быть получены проекции  $(p_1, p_2)$ ,  $(p_1, p_3)$ ,  $(p_1, p_4)$ ,  $(p_2, p_3)$ ,  $(p_2, p_4)$ .

Выражая  $p_1, p_2$ :

$$p_1 = \frac{1}{2}M_T - p_3 - \frac{1}{2}p_4 - \frac{1}{2}p_5, \quad p_2 = \frac{1}{4}M_T - \frac{1}{2}p_3 - \frac{1}{2}p_4 - \frac{1}{2}p_6 \quad (1.2.64)$$

и дифференцируя:

$$\begin{aligned}\frac{\partial G}{\partial p_3} = 0: & \quad \frac{p_3}{p_1 \sqrt{p_2}} = \frac{p_3^*}{p_1^* \sqrt{p_2^*}}, \\ \frac{\partial G}{\partial p_4} = 0: & \quad \frac{p_4}{\sqrt{p_1 p_2}} = \frac{p_4^*}{\sqrt{p_1^* p_2^*}}, \\ \frac{\partial G}{\partial p_5} = 0: & \quad \frac{p_5}{\sqrt{p_1}} = \frac{p_5^*}{\sqrt{p_1^*}}, \\ \frac{\partial G}{\partial p_6} = 0: & \quad \frac{p_6}{\sqrt{p_2}} = \frac{p_6^*}{\sqrt{p_2^*}},\end{aligned}$$

где  $p_1, p_2$  вычисляются согласно (1.2.64), можем получить проекции  $(p_3, p_5)$ ,  $(p_3, p_6)$ ,  $(p_4, p_5)$ ,  $(p_4, p_6)$ ,  $(p_5, p_6)$ .

Выражая  $p_3, p_4$ :

$$\begin{aligned}p_3 &= \frac{1}{2} M_T - 2p_1 + 2p_2 - p_5 + p_6, \\ p_4 &= 2p_1 - 4p_2 + p_5 - 2p_6\end{aligned}\tag{1.2.65}$$

и дифференцируя:

$$\begin{aligned}\frac{\partial G}{\partial p_1} = 0: & \quad \frac{p_1 p_4^2}{p_3^2} = \frac{p_1^* p_4^{*2}}{p_3^{*2}}, \\ \frac{\partial G}{\partial p_2} = 0: & \quad \frac{p_2 p_3^2}{p_4^4} = \frac{p_2^* p_3^{*2}}{p_4^{*4}}, \\ \frac{\partial G}{\partial p_5} = 0: & \quad \frac{p_5 p_4}{p_3} = \frac{p_5^* p_4^*}{p_3^*}, \\ \frac{\partial G}{\partial p_6} = 0: & \quad \frac{p_6 p_3}{p_4^2} = \frac{p_6^* p_3^*}{p_4^{*2}},\end{aligned}$$

где  $p_3, p_4$  вычисляются по (1.2.65), можем получить проекции  $(p_1, p_5)$ ,  $(p_1, p_6)$ ,  $(p_2, p_5)$ ,  $(p_2, p_6)$ , тем самым исчерпав все возможные варианты проектирования  $G(\mathbf{p})$  на плоскости составов.

Результаты расчетов показывают, что при температурах ниже 2500 К полученные проекции областей недоступности лишь немногим слабее полученных ранее термодинамических ограничений. Тогда как при  $T \geq 3700$  К область недоступности полностью определяется последними — линии уровня  $G(\mathbf{N}) = G(\mathbf{N}_0)$  выходят за пределы многогранника реакции. Картина будет несколько иной, если начать из точки  $\mathbf{N}_0$ , соответствующей термодинамически равновесным по диссоциации  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ : ниже 3300 К область недоступности  $\tilde{R}(\mathbf{N}_0)$  определяется пересечением термодинамически доступной области только с одним базисным универсальным инвариантным множеством; при температурах выше 3300 К ограничения полностью определяются термодинамикой, так как  $G(\mathbf{N}_0) < \varepsilon(l)$ .

Таким образом уже, знание только термодинамических функций позволяет значительно продвинуться в анализе возможных ограничений на динамику сложной химической реакции. Общая схема построения областей недоступности естественно может быть распространена и на случаи неизотермического протекания процесса, и на неидеальные системы. Всегда когда выписана выпуклая термодинамическая функция Ляпунова, она может быть эффективно использована, как показывают приведенные примеры, для оценки возможных сверхравновесных составов. Знание этого может быть полезно как из технологических соображений, так и с точки зрения, например, взрывобезопасности.

Традиционные термодинамические ограничения на нестационарное кинетическое поведение можно сформулировать так: если начальный неравновесный состав есть  $N(0)$ , то в ходе реакции не может быть получен состав  $N(t)$  ( $t > 0$ ), для которого  $G(N(t)) \geq G(N(0))$ . Более того, как показывают приведенные построения, невозможно в ходе реакции появления составов, лежащих в тех «областях недоступности», к которым не принадлежит  $N(0)$  (следует перебрать все «области недоступности»). Другими словами, существует ряд «областей недоступности». Для любого начального состава  $N(0)$  есть «области недоступности». В ходе реакции не может реализоваться состав этих областей. Кроме того для реализующихся составов  $N$  должно выполняться условие  $G(N) \leq G(N(0))$ .

Для закрытых систем, исходя из известного равновесного состава и начальных условий, можно указать термодинамически запрещенную область, в которую не сможет попасть решение уравнений кинетики. Из одной вершины многогранника реакции никогда нельзя попасть в некоторую точно определенную окрестность другой. В частности, если в качестве исходного нам дано некоторое химическое вещество  $A$  (100 %), то в ходе реакции нельзя получить не только реакционную смесь, полностью состоящую из другого вещества (100 %  $B$ ), но и превысить некоторое определенное содержание  $B$ . Для одной реакции в качестве концентраций, которые нельзя превысить, выступают равновесные. Для нескольких реакций ситуация усложняется. Здесь появляется возможность достижения в динамике сверхравновесных составов. Аналогичные «области недоступности» существуют вблизи некоторых граней и, в более общем случае, множеств вершин и ребер многогранника реакции.

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

- 1) Из положительных начальных данных нельзя прийти к граничным точкам, т. е. в ходе реакции нельзя получить реакционную смесь, в которой полностью отсутствует хотя бы одно из исходных веществ. (На основе аксиоматики Дж. Уэя [531] это было показано в работе [530].)
- 2) Граничные точки не могут быть предельными для решений, начинающихся из положительных начальных данных [164].
- 3) Отсутствуют затухающие колебания вблизи точки детального равновесия.
- 4) По заданному положению точки детального равновесия и начальному составу можно, используя описанную выше процедуру, строить область составов, которые не могут возникнуть в ходе реакции.

Динамика закрытых химических систем, для которых могут записаны термодинамические функции Ляпунова к настоящему времени может быть представлена в наиболее законченном виде. Более того, как показано в [169], аппарат термодинамических функций Ляпунова работает и для распределенных систем. Поэтому химическая динамика закрытых и изолированных систем может быть изложена как стройная и плодотворная теория, объединяющая формальную химическую кинетику и термодинамику.

### 1.3. Особенности перехода от закрытых к открытым системам

В предыдущих параграфах данной главы в основном изучалась динамика закрытых химических систем. В частности, показано, что при достаточно общих предположениях о неидеальности системы эта динамика относительно проста — положительное равновесие единственно и устойчиво в целом в данном многограннике реакции. Конечно, эта простота носит асимптотический характер — все «в конце концов» придет к равновесию, так как на конечных отрезках времени вдали от равновесия поведение закрытой системы может быть достаточно сложным. Яркий пример тому — реакция Белоусова—Жаботинского [202]. Для открытых систем ситуация другая, здесь и предельное (при  $t \rightarrow \infty$ ) поведение может быть достаточно сложным (множественность стационарных состояний, автоколебания, стохастические автоколебания и т. п.). Анализ именно открытых систем вызывает повышенный интерес. В данном параграфе мы обсудим особенности перехода от закрытых к открытым системам — процедуры «открывания» закрытых систем. С этой целью приведен общий вид кинетической модели открытой по веществу (есть обмен с окружением по части переменных) гомогенно-гетерогенной реакции и проанализируем две крайние ситуации, отвечающие малой и большой скорости обмена [436].

#### 1.3.1. Уравнения кинетики для открытых систем

Если в исследуемой системе можно пренебречь пространственными различиями в величинах концентраций реагентов, то пользуются моделью реактора идеального смешения. В этом случае строится система уравнений, отражающая протекание исследуемой совокупности реакций при постоянном объеме, а затем в нее добавляется новое слагаемое, которое характеризует обмен веществом с окружающей средой. Обычно пишут уравнения для количеств веществ, так как объем системы предполагается постоянным:

$$\begin{aligned} V \dot{\mathbf{c}} &= S \sum_s \gamma_s^{\Gamma} w_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}) + V \sum_{\sigma} \gamma_{\sigma}^{\Gamma} w_{\sigma}(\mathbf{c}, \mathbf{x}) + v_{\text{вх}} \mathbf{c}_{\text{вх}} - v_{\text{вых}} \mathbf{c}, \\ \dot{\mathbf{x}} &= \sum_s \gamma_s^{\Pi} w_s(\mathbf{c}, \mathbf{c}), \end{aligned} \quad (1.3.1)$$

где  $v_{\text{вх}}$  и  $v_{\text{вых}}$  — объемные скорости входящего и выходящего потоков реакционной смеси соответственно,  $\mathbf{c}_{\text{вх}}$  — вектор, компонентами которого явля-

ются концентрации газовых веществ на входе в реактор;  $\mathbf{c}$  и  $\mathbf{c}^*$  — вектора концентраций веществ в газовой фазе и на поверхности катализатора;  $\boldsymbol{\gamma}_s^{\Pi, \Gamma}$ ,  $\boldsymbol{\gamma}_s^{\Gamma}$  — соответствующие стехиометрические векторы.

Часто, рассматривая каталитические реакции, процессами, идущими в газе без участия катализатора, пренебрегают. При этом уравнения (1.3.1) принимают вид

$$V\dot{\mathbf{c}} = S \sum_s \boldsymbol{\gamma}_s^{\Gamma} w_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}) + v_{\text{вх}} \mathbf{c}_{\text{вх}} - v_{\text{вых}} \mathbf{c}, \quad \dot{\mathbf{x}} = \sum_s \boldsymbol{\gamma}_s^{\Pi} w_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}). \quad (1.3.2)$$

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

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

$$P = RT \sum_i c_i = \text{const}, \quad \frac{dP}{dt} = 0.$$

В изотермических условиях получим

$$v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} \frac{RT}{P} \sum_i c_{i\text{вх}} + S \frac{RT}{P} \sum_s \left( w_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}) \sum_s \boldsymbol{\gamma}_{si}^{\Gamma} \right).$$

Обычно нормируют входные концентрации следующим естественным образом

$$\sum_i c_{i\text{вх}} = \frac{P}{RT}.$$

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

$$v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} + S \frac{RT}{P} \sum_s \left( w_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}) \sum_i \boldsymbol{\gamma}_{si}^{\Gamma} \right). \quad (1.3.3)$$

Обозначим

$$V_s = \frac{RT}{P} \sum_i \boldsymbol{\gamma}_{si}^{\Gamma}.$$

$V_s$  — изменение объема в  $s$ -ой стадии (при единичной скорости стадии). С учетом (1.3.3) уравнения кинетики (1.3.2) можно записать в виде

$$V\dot{\mathbf{c}} = S \sum_s w_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}) (\boldsymbol{\gamma}_s^{\Gamma} - V_s \mathbf{c}) + v_{\text{вх}} (\mathbf{c}_{\text{вх}} - \mathbf{c}), \quad \dot{\mathbf{x}} = \sum_s w_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}) \boldsymbol{\gamma}_s^{\Pi}. \quad (1.3.4)$$

Эти уравнения применимы только тогда, когда найденное согласно (1.3.2) значение  $v_{\text{вых}}$  неотрицательно:

$$v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} + S \sum_s w_s(\mathbf{c}, \mathbf{c}) V_s \geq 0. \quad (1.3.5)$$

Условие (1.3.5) автоматически выполняется в том случае, когда  $v_{\text{вх}}$  достаточно велико:

$$v_{\text{вх}} > S \max \left( - \sum_s w_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}) V_s \right), \quad (1.3.6)$$

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

Если же условие (1.3.6) не выполняется, то при решении (1.3.2) может встретиться такая ситуация, когда  $v_{\text{вых}} < 0$ . В этом случае уменьшение объема смеси за счет реакции происходит быстрее его возможного прироста за счет притока вещества извне. Можно избавиться от отрицательного значения  $v_{\text{вых}}$ , оставаясь в рамках данной модели, но, полагая  $v_{\text{вых}} = 0$  при

$$v_{\text{вх}} + S \sum_s w_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}) V_s < 0, \quad (1.3.7)$$

либо следует модифицировать модель. Например, можно дополнить (1.3.7) уравнениями, отражающими гидравлическое сопротивление системы.

Покажем, что в стационарном состоянии, найденном согласно (1.3.2), (1.3.3), условие (1.3.6) неотрицательности  $v_{\text{вых}}$  выполняется. Если  $\dot{\mathbf{c}} = \dot{\mathbf{x}} = 0$ , то согласно (1.3.2), (1.3.3)

$$\mathbf{c} \left( S \sum_s w_s V_s + v_{\text{вх}} \right) = S \sum_s \boldsymbol{\gamma}_s^{\Gamma} w_s + \mathbf{c}_{\text{вх}} v_{\text{вх}}, \quad \sum_s \boldsymbol{\gamma}_s^{\Pi} w_s = 0. \quad (1.3.8)$$

Векторы  $\boldsymbol{\gamma}_s$  должны удовлетворять балансным ограничениям. Например,  $\sum m_i \boldsymbol{\gamma}_{si} = 0$ , где  $m_i$  — молекулярный вес вещества  $A_i$ , если  $A_i$  — компонента газовой фазы, и  $m_i$  — молекулярный вес поверхностного вещества за вычетом молекулярного веса катализатора ( $\sum_{i=1}^n m_i N_i$  — полная масса газа в системе, учитывая и адсорбированный газ). Используя это ограничение и складывая равенства (1.3.8) с коэффициентами  $m_i$ , получим

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

или

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

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

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

$$v_{\text{вх}} + S \sum_s w_s V_s = v_{\text{вых}} = \frac{v_{\text{вх}} \rho_{\text{вх}}}{\rho}. \quad (1.3.9)$$

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

Таким образом, исследуя стационарные состояния, можно пользоваться формулой (1.3.3) без ограничений — она не приведет к отрицательным значениям  $v_{\text{вых}}$ .

### 1.3.2. «Слабо открытые» системы

Кажется правдоподобным утверждение: при стремлении скорости притока (и, соответственно, оттока) вещества к нулю открытая система стремится к соответствующей закрытой, реализуя аналогичное динамическое поведение. В действительности это не вполне так. Даже правые части уравнений для реактора идеального смешения (1.3.4) обычно не стремятся к правым частям уравнений для соответствующей закрытой системы — в последних отсутствуют слагаемые  $S \sum_s w_s V_s c$ . Исключение составляет тот случай, когда все  $V_s$

равны нулю — все реакции идут с сохранением объема (число молекул газа в стехиометрическом уравнении справа и слева одно и то же для всех стадий). Для каталитических реакций это никогда не бывает верным — всегда есть стадии с изменением объема — например, стадии адсорбции. Но и в том случае, когда все  $V_s = 0$ , переход от закрытых систем к открытым нельзя считать непрерывным. Это связано с тем, что в закрытой системе есть балансовые соотношения — линейные законы сохранения, а в открытой даже при малых скоростях потока не выполняются те балансовые соотношения, в которых участвуют компоненты газовой фазы. Этот факт можно выразить следующим образом: при переходе от открытых систем к закрытым и обратно происходит, вообще говоря, бифуркация, точка  $v_{\text{вх}} = 0$  есть точка бифуркации.

Рассмотрение открытых систем при малых  $v_{\text{вх}}$  проведем в два этапа. Вначале предположим, что и  $v_{\text{вх}}$ , и  $v_{\text{вых}}$  малы и зависят от времени, но так, что давление газа в реакторе не опускается ниже некоторого  $P_{\text{min}}$  и не поднимается выше  $P_{\text{max}}$ .  $P_{\text{max}} > P > P_{\text{min}}$  или (что то же самое)  $b_{\text{max}} > \sum_i c_i > b_{\text{min}} > 0$ ,

где  $b_{\text{min}} = P_{\text{min}}/(RT)$ , а  $b_{\text{max}} = P_{\text{max}}/(RT)$ . Это вполне соответствует реальной ситуации — даже при желании невозможно добиться давления в реакторе, равного нулю, либо превосходящего некоторое очень большое  $P_{\text{max}}$ .

Уравнения кинетики в «слабо открытых» системах будут иметь вид <sup>13)</sup>

$$V \dot{c} = S \sum_s \gamma_s^r w_s(c, x) + v_{\text{вх}}(t) c_{\text{вх}} - v_{\text{вых}}(t) c, \quad \dot{x} = \sum_s \gamma_s^p w_s(c, x), \quad (1.3.10)$$

где, согласно предположению  $v_{\text{вх}} \sum_i c_{i\text{вх}} < \varepsilon$ ,  $v_{\text{вых}} \sum_i c_i < \varepsilon$ .

<sup>13)</sup> Мы приводим рассмотрение для реакции на поверхности. Общий случай исследуется аналогично.

Пусть  $G$  — функция Ляпунова, соответствующая закрытой системе при постоянном объеме. Исследуя поведение  $G$  на решениях (1.3.10):

$$\dot{G} = -S \sum_s w_s \ln \frac{w_s^+}{w_s^-} + \sum_c \frac{\partial G}{\partial c_i} \left( \frac{v_{\text{вх}} c_{i\text{вх}}}{V} - \frac{v_{\text{вых}} c_i}{V} \right). \quad (1.3.11)$$

Используя условие малости  $v_{\text{вх}} \sum_i c_{i\text{вх}}$  и  $v_{\text{вых}} \sum_i c_i$ , из (1.3.11) получим

$$\dot{G} \leq -S \sum_s w_s \ln \frac{w_s^+}{w_s^-} + \varepsilon \sum_i \left| \frac{\partial G}{\partial c_i} \right|. \quad (1.3.12)$$

В каждом многограннике реакций область, заданная неравенством

$$-S \sum_s w_s(\mathbf{c}, \mathbf{x}) \ln \frac{w_s^+(\mathbf{c}, \mathbf{x})}{w_s^-(\mathbf{c}, \mathbf{x})} + \varepsilon \sum_i \left| \frac{\partial G}{\partial c_i} \right| < 0, \quad (1.3.13)$$

содержит весь многогранник реакций, кроме некоторой  $\varepsilon$ -малой окрестности точки детального равновесия и, быть может, малой окрестности некоторых точек границы многогранника. Последнее обстоятельство связано с тем, что  $\partial G / \partial c_i = V \ln(c_i / c_i^*)$  и стремится к  $\infty$  при  $c_i \rightarrow 0$ . Предположим, что у системы нет граничных точек равновесия (это существенно). Тогда существуют такие  $t_0 > 0$ ,  $r > 0$ , что в любом многограннике реакции, для некоторых точек которого выполняются неравенства  $b_{\text{max}} > \sum_i c_i > b_{\text{min}}$ , решение урав-

нений кинетики закрытой системы  $\mathbf{c}(t)$ ,  $\mathbf{x}(t)$  с начальными условиями  $\mathbf{c}(0)$ ,  $\mathbf{x}(0)$ , лежащими в этом многограннике, принадлежит при  $t \geq t_0$  области, задаваемой неравенством вида  $G(\mathbf{c}, \mathbf{x}) < \delta$ , и отстоящей от границы многогранника более, чем на  $r$ . Это следует из того, что при отсутствии граничных точек равновесия положительная точка детального равновесия — единственно возможная предельная точка для решений уравнения химической кинетики, описывающей закрытую систему.

Известно (см., например, [387]), что решения дифференциальных уравнений на конечном отрезке времени непрерывно зависят от правых частей — мало изменяются при малом изменении правой части. Поэтому можно найти такое  $\varepsilon_0 > 0$ , что при  $0 < \varepsilon < \varepsilon_0$  решение уравнений (1.3.10), описывающих «слабо открытую систему», лежит при  $t > t_0$  (а, значит, и при  $t = t_0$ , так как выбор начала отсчета времени ничего не меняет) в области, задаваемой в соответствующем  $\mathbf{c}(t_0)$ ,  $\mathbf{x}(t_0)$  многограннике реакции неравенством вида  $G(\mathbf{c}, \mathbf{x}) < \delta'$  ( $\delta'$  уже может отличаться от  $\delta$ ) и отстоящей от границы многогранника более, чем на  $r/2$  (можно взять для оценок и любое другое положительное число, меньше  $r$ ). Это можно понять следующим образом: решение уравнений для открытой системы (1.3.10) тем ближе (на отрезке  $[0, t_0]$ ) к соответствующему решению уравнений для закрытой системы, чем меньше  $\varepsilon$ . Выбирая достаточно малое  $\varepsilon$ , можно добиться того, что  $\mathbf{c}(t_0)$ ,  $\mathbf{x}(t_0)$  для открытой системы попадет в «заданную область», задаваемую любым наперед выбранным неравенством  $G(\mathbf{c}, \mathbf{x}) < \delta'$  с  $\delta' > \delta$  [167, 436].

Можно описать также области во всех многогранниках реакции одним неравенством. Введем теперь еще одну функцию Ляпунова, отличающуюся от предыдущей в каждом многограннике реакции на константу, зависящую, однако, от многогранника. Зададим функцию  $C^*(\mathbf{c}, \mathbf{x})$ , значение которой есть точка детального равновесия, отвечающая начальным условиям  $\mathbf{c}, \mathbf{x}$  (лежащая в том же многограннике реакции). Определим

$$\tilde{G}(\mathbf{c}, \mathbf{x}) = G(\mathbf{c}, \mathbf{x}) - G(C^*(\mathbf{c}, \mathbf{x})). \quad (1.3.14)$$

Теперь  $\tilde{G}(\mathbf{c}^*, \mathbf{x}^*) = 0$  для любой точки детального равновесия  $\mathbf{c}^*, \mathbf{x}^*$ , независимо от того, в каком многограннике реакции она находится. Пользуясь непрерывной зависимостью решения  $\mathbf{c}(t), \mathbf{x}(t)$  уравнений (1.3.10) от правой части этих уравнений, можно указать для любого  $\delta > 0$  такие  $t_0 > 0$  и  $\varepsilon_0 > 0$ , что при  $t > t_0, 0 < \varepsilon < \varepsilon_0$  решение  $\mathbf{c}(t), \mathbf{x}(t)$  лежит в области, задаваемой неравенством  $\tilde{G}(\mathbf{c}, \mathbf{x}) < \delta$ . Точки детального равновесия образуют поверхность в множестве положительных векторов.

Множество, задаваемое неравенством  $\tilde{G}(\mathbf{c}, \mathbf{x}) < \delta$ , есть некоторая окрестность этой поверхности, сужающаяся к ней при  $\delta \rightarrow 0$ . Решение уравнений (1.3.10) при достаточно малых  $\varepsilon$  ведет себя вначале как для закрытой системы. За конечное время оно попадает в малую окрестность поверхности точек детального равновесия, оставаясь при этом близким к решению для закрытой системы. В этой окрестности движение определяется уже обменом веществом с окружением и может быть при наших предположениях весьма сложным, однако решение из нее никогда не выйдет (если  $\varepsilon$  достаточно мало).

Выше мы считали, что в закрытой системе граничные точки равновесия отсутствуют. Если они есть, то, открывая систему, можно их сделать устойчивыми. Объем их области притяжения стремится к нулю при  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Таким образом, и наличие граничных точек может быть причиной бифуркации при «открытии» системы.

Разберем теперь случай гомогенной системы и  $v_{\text{вх}}, v_{\text{вых}} = \text{const}$ . Пусть  $b(\mathbf{c})$  — сохраняющаяся в закрытой системе линейная функция концентрации  $\mathbf{c}$ . Тогда для соответствующей открытой системы

$$\dot{b} = v_{\text{вх}} b(\mathbf{c}_{\text{вх}}) - v_{\text{вых}} b(\mathbf{c}), \quad (1.3.15)$$

так как слагаемые, содержащие  $\gamma_s, w_s$ , обращаются в ноль ввиду существования в закрытой системе закона сохранения  $b(\mathbf{c}) = \text{const}$ . Из (1.3.15) получаем

$$b(\mathbf{c}(t)) = \frac{v_{\text{вх}} b(\mathbf{c}_{\text{вх}})}{v_{\text{вых}}} + e^{-v_{\text{вых}} t} \left( b(\mathbf{c}(0)) - \frac{v_{\text{вх}} b(\mathbf{c}_{\text{вх}})}{v_{\text{вых}}} \right), \quad (1.3.16)$$

откуда следует, что  $b(\mathbf{c}(t)) \rightarrow v_{\text{вх}} b(\mathbf{c}_{\text{вх}})/v_{\text{вых}}$  при  $t \rightarrow \infty$ . Если, кроме того,  $v_{\text{вх}}$  и  $v_{\text{вых}}$  достаточно малы и  $\mathbf{c}(0)$  не является граничной точкой детального равновесия, то при  $t \rightarrow \infty$  движение происходит в малой окрестности точки детального равновесия внутри многогранника реакции, соответствующего балансным соотношениям

$$b(\mathbf{c}) = \frac{b(\mathbf{c}_{\text{вх}})v_{\text{вх}}}{v_{\text{вых}}} \quad (1.3.17)$$

Точка детального равновесия устойчива по линейному приближению (см. 1.2). Поэтому из (1.3.16), (1.3.17) получаем: решение уравнений кинетики для гомогенной системы при достаточно малых  $v_{\text{вх}}$ ,  $v_{\text{вых}}$  стремится при  $t \rightarrow \infty$  к единственной стационарной точке, расположенной внутри многогранника реакции с балансными соотношениями (1.3.17) в малой окрестности положительной точки детального равновесия. Если  $b(\mathbf{c}(0)) = b(\mathbf{c}_{\text{вх}})v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}}$ , то при малых  $v_{\text{вх}}$ ,  $v_{\text{вых}}$  решения  $\mathbf{c}(t)$  близки к соответствующим зависимостям для закрытой системы. Точнее, если  $v_{\text{вх}} \rightarrow 0$ ,  $v_{\text{вых}} \rightarrow 0$ ,  $v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}}$ ,  $\mathbf{c}(0)$ ,  $\mathbf{c}_{\text{вх}} = \text{const}$ ,  $\mathbf{c}(0)$  не является граничной точкой детального равновесия, то  $\max \|\mathbf{c}(t) - \bar{\mathbf{c}}(t)\| \rightarrow 0$ , где  $\bar{\mathbf{c}}(t)$  — решение уравнений кинетики для закрытой системы,  $\bar{\mathbf{c}}(0) = \mathbf{c}(0)$ ,  $\|\cdot\|$  — евклидова норма в пространстве концентраций.

### 1.3.3. Стабилизация при большой скорости потока

Для *гомогенных* (полностью проточных) открытых систем стационарная точка становится единственной и устойчивой и при достаточно большой постоянной скорости потока [17, 273]. В этом случае концентрации компонент в газовой фазе быстро становятся почти постоянными, а их отношения — близкими к отношению концентраций во входящей смеси. Этот факт не зависит от конкретного вида функций  $w(\mathbf{c})$ . Дадим его доказательство. Рассмотрим систему (1.3.1) относительно  $\mathbf{c}$  в балансном многограннике  $D_0$ . Так как  $v_{\text{вх}}$  очень велико, то неравенство (1.3.6) выполняется автоматически и можно записать

$$\dot{\mathbf{c}} = F(\mathbf{c}) + \frac{v_{\text{вх}}(\mathbf{c}_{\text{вх}} - \mathbf{c})}{V}, \quad (1.3.18)$$

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

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

Так как  $D_0$  — выпуклое ограниченное инвариантное множество, в нем существует хотя бы одна стационарная точка системы (1.3.18). Заметим, что, если, начиная с некоторого  $v_{\text{вх}}$ , для любых двух различных и лежащих в  $D_0$  решений (1.3.18)  $\mathbf{c}'(t)$ ,  $\mathbf{c}''(t)$  функция  $\|\mathbf{c}'(t) - \mathbf{c}''(t)\|$  монотонно убывает до нуля, то стационарное состояние единственно и любое лежащее в  $D_0$  решение стремится к этому стационарному состоянию при  $t \rightarrow \infty$ . Расстояние до этой точки и будет глобальной функцией Ляпунова для (1.3.18) в  $D_0$ .

Исследуем, при каких значениях  $v_{\text{вх}}$  функция  $\|\mathbf{c}' - \mathbf{c}''\|$  монотонно убывает. Запишем

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \|\mathbf{c}' - \mathbf{c}''\|^2 = (\mathbf{c}' - \mathbf{c}'', F(\mathbf{c}') - F(\mathbf{c}'')) - \frac{v_{\text{вх}}}{V} \|\mathbf{c}' - \mathbf{c}''\|^2 < 0. \quad (1.3.19)$$

Здесь  $(\cdot, \cdot)$  — обычное скалярное произведение — сумма по координатным произведениям:

$$(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \sum_i x_i y_i.$$

Поскольку неравенство (1.3.19) должно выполняться для сколь угодно близких  $\mathbf{c}'$ ,  $\mathbf{c}''$ , получаем

$$(\Delta \mathbf{c}, \mathbf{F}'_c \Delta \mathbf{c}) - \frac{(\Delta \mathbf{c}, \Delta \mathbf{c}) v_{\text{вх}}}{V} < 0, \quad (1.3.20)$$

где  $\Delta \mathbf{c}$  — любой ненулевой вектор, удовлетворяющий условию  $\sum_i \Delta c_i = 0$ , так как векторам концентраций  $\mathbf{c}'$ ,  $\mathbf{c}''$  должно соответствовать одно давление (они лежат в одном  $D_0$ ):  $\mathbf{F}'_c = (\partial F_i / \partial c_j)$  — матрица частных производных в точке  $\mathbf{c}$ . Ввиду выпуклости  $D_0$  (здесь он просто симплекс) локальное условие (1.3.20) является достаточным для справедливости (1.3.19).

Неравенство (1.3.20) выполняется, если наибольшее собственное число  $\lambda_{\text{max}}$  матрицы  $\frac{1}{2}(\mathbf{F}'_c + \mathbf{F}'_c{}^T)$  меньше  $v_{\text{вх}}/V$  при любом  $\mathbf{c}$  из  $D_0$ :

$$\lambda_{\text{max}} < \frac{v_{\text{вх}}}{V} \quad \text{для любого } \mathbf{c} \in D_0. \quad (1.3.21)$$

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

$$\frac{1}{2}(\mathbf{F}'_c + \mathbf{F}'_c{}^T) - \frac{E v_{\text{вх}}}{V}$$

( $E$  — единичная матрица), например, неравенства Рауса—Гурвица.

Можно дать и более простые оценки  $v_{\text{вх}}$ , при которых выполняются неравенство (1.3.21) и в  $D_0$  есть единственная и устойчивая в целом стационарная точка. Для этого воспользуемся теоремой Гирша [274, с. 185]:

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

(напомним, что  $n$  — число веществ).

Отсюда следует, что достаточным условием справедливости (1.3.21) является

$$v_{\text{вх}} > \frac{1}{2} V n \max_{i,j,c} \left| \frac{\partial F_i}{\partial c_j} + \frac{\partial F_j}{\partial c_i} \right|, \quad 1 \leq i, \quad j \leq n, \quad \mathbf{c} \in D_0 \quad (1.3.22)$$

Можно использовать и другие оценки собственных чисел [274, с. 185–222].

Таким образом, если скорость потока в полностью проточной (гомогенной) системе больше некоторой, например (1.3.22), то в балансном многограннике существует единственная стационарная точка, которая устойчива в целом — каждое лежащее в  $D_0$  решение уравнений кинетики (1.3.18) стремится к ней при  $t \rightarrow \infty$ . Заметим, что критическое значение скорости потока, при которой достигается этот эффект, может зависеть от выбора балансного многогранника (давления газа).

Для *гетерогенных* систем аналогичное утверждение, вообще говоря, неверно [273]. Действительно, значения концентраций газа быстро становятся

близкими к некоторым величинам, которые определяются балансными соотношениями и отношениями концентраций во входящем потоке газа. Однако в малой окрестности около этого значения в системе в целом возможно любое динамическое поведение — множественности стационарных состояний, автоколебания и т. п., так как состояние поверхности может изменяться весьма сложным образом. Образно говоря, нетривиальность динамики гетерогенной системы нельзя «подавить» (большим потоком).

Заканчивая данный параграф, хочется отметить два момента. Во-первых, как показывают проведенные исследования, процесс открывания закрытых систем может сопровождаться при малых интенсивностях обмена значительной перестройкой динамики системы, т. е. может произойти бифуркация. Это вполне понятно, если происходит открывание системы с окружением, далеким от равновесия. В этом случае даже при малых скоростях обмена предельное поведение (при  $t \rightarrow \infty$ ), т. е. новое стационарное состояние, может существенно отличаться от равновесия. Если же окружение равновесное, то чаще всего переход от закрытой к открытой системе является «мягким» — стационарное состояние при малых  $v$  мал отличается от равновесия. Однако, эта ситуация не носит общего характера. Особенности таит в себе случай наличия в закрытой системе граничных точек детального равновесия. Хотя они и неустойчивы относительно внутренности многогранника реакции [164], но при открывании системы они могут получить внутри некоторую область притяжения. Появление такой, даже малой области может привести к бифуркации. В другой крайней ситуации — при больших  $v$ , специфика динамики определяется уже фактором гомогенности.

Если система гомогенна (обмен по всем веществам), то динамика относительно проста — система стабилизируется к единственному состоянию. При «средних» же скоростях обмена уже возможна нетривиальная динамика. Здесь уместна гидродинамическая аналогия. Когда водопроводный кран «гудит» его надо либо прикрыть, либо максимально открыть. Если же система гетерогенна, то даже при больших  $v$  по части реагентов процесса может характеризоваться сложным поведением, например, множественностью стационарных состояний, автоколебаниями и т. п.

Для гетерогенной системы при варьировании  $v$  в широких пределах динамика во многом может определяться спецификой непроточной подсистемы. Именно она может определять нетривиальную динамику системы в целом — множественность стационарных состояний, гистерезисы, автоколебания и т. п.

Во-вторых, как показывают результаты пункта 1.3.2, термодинамические функции Ляпунова  $G(N, \text{const})$ , полученные при анализе закрытых систем (см. раздел 1.2), эффективно могут быть использованы и при исследовании открытых систем. С помощью их аналогично (1.3.14) могут быть построены области локализации стационарных состояний открытой системы вне которой ее решения ведут себя как для закрытой ситуации — с любых начальных условий внутри многогранника реакции они стремятся к выделенной области [167]. Этот результат наряду с рассмотренным в разделе 1.2 являет собой еще один пример эффективного использования  $G(N, \text{const})$ .

## 1.4. Условие существования критических эффектов нетепловой природы в открытых химических системах

В разделе 1.2 в основном рассматривались закрытые химические системы. В частности, показано, что их предельное поведение во времени относительно просто — для заданного значения баланса с любого положительного начального состава при  $t \rightarrow \infty$  система стремится к положительному равновесию. В то же время, как указывалось в разд. 1.3, нетривиальную динамику демонстрируют открытые химические системы. Например, в катализе найдены реакции, осуществляемые в кинетической области и в изотермических условиях, с множественностью стационарных состояний (см., например, [464, 487]) и автоколебаниями (обзоры экспериментов и соответствующих моделей можно найти, например, в [363, 364]).

В открытых системах возможны также аномально медленные релаксации к стационарному состоянию (см. [95], а математическую теорию в [177], главу 3 монографии [437]). Нетривиальная динамика сосредоточенной системы приводит к интересным эффектам (фронтальные явления, диссипативные структуры и т. п.) в распределенных системах типа «реакция + диффузия» (см., например, обзоры [142, 147, 188]). Результаты данной главы позволяет выделить, с одной стороны, классы механизмов сложных реакций, которые осуществляются в открытых системах в изотермических условиях, но являются «квазитермодинамичными» — их стационарное состояние единственно и устойчиво. С другой стороны, будут даны необходимые условия множественности стационарных состояний в кинетической области — это наличие в детальном механизме стадий взаимодействия различных веществ. Это общие результаты. Они далее будут проиллюстрированы серией простых моделей в главе 2.

Нестационарную кинетическую модель гомогенно-гетерогенной реакции, протекающей в кинетической области в открытой по части переменных системе, согласно (1.3.1) можно представить в общем случае в виде

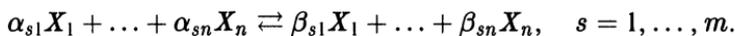
$$\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{f}(\mathbf{c}, \mathbf{x}) + v_0 \mathbf{c}^0 - v\mathbf{c}, \quad \dot{\mathbf{x}} = \mathbf{g}(\mathbf{c}, \mathbf{x}),$$

где  $\mathbf{c}$ ,  $\mathbf{x}$  — векторы концентраций веществ (например, веществ в газовой фазе и на поверхности катализатора),  $\mathbf{f}$ ,  $\mathbf{g}$  — функции кинетических зависимостей, член  $v_0 \mathbf{c}^0 - v\mathbf{c}$  отражает обмен с окружающей средой. Часто предполагают обмен настолько интенсивным, что  $\mathbf{c} = \text{const}$ . Это позволяет рассматривать только подсистему  $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{g}(\mathbf{c}, \mathbf{x})$ , где  $\mathbf{c}$  — вектор параметров. Исследованию динамических свойств именно этой подсистемы и будет в основном посвящен данный раздел. К такому виду моделей зачастую приводят и допущения о квазистационарности по части переменных, когда подсистема быстрых переменных  $\mathbf{x}$ , в качестве параметров содержит концентрации медленных переменных  $\mathbf{c}$ .

### 1.4.1. Условия единственности стационарных состояний

Для каталитических реакций «быстрая подсистема», как правило, соответствует превращениям промежуточных веществ. Пусть их список  $X_1, \dots, X_n$ .

Механизм превращений с участием катализатора имеет вид



Этот механизм получается, если в полном механизме вычеркнуть наблюдаемые вещества.

В предположении закона действия масс

$$w_s(\mathbf{x}) = w_s^+(\mathbf{x}) - w_s^-(\mathbf{x}) = k_s^+ \prod_{i=1}^n x_i^{\alpha_{si}} - k_s^- \prod_{i=1}^n x_i^{\beta_{si}}.$$

Здесь все концентрации наблюдаемых веществ приняты постоянными и включены как множители в константы скоростей  $k_s^\pm$ .

Уравнения нестационарной кинетики имеют вид

$$\dot{\mathbf{x}} = \sum_{s=1}^m \boldsymbol{\gamma}_s w_s(\mathbf{x}), \quad (1.4.1)$$

где вектор  $\boldsymbol{\gamma}_s$  имеет координаты  $\gamma_{si} = \beta_{si} - \alpha_{si}$ . Уравнения (1.4.1) напоминают уравнения, описывающие химические превращения в закрытых системах при постоянном объеме. Но есть важное отличие. Для уравнений (1.4.1) может и не существовать точки детального равновесия. Стационарная точка системы (1.4.1) вовсе не обязательно является точкой детального равновесия.

Для уравнений (1.4.1) существует хотя бы один положительный линейный закон сохранения, соответствующий постоянству общего количества (или концентрации) катализатора в системе. В простейшем случае этот закон имеет вид  $\sum_i x_i = \text{const}$  (здесь  $x_i$  означает концентрацию  $X_i$ ).

При анализе числа и устойчивости стационарных решений системы уравнений (1.4.1) важно провести классификацию механизмов с тем, чтобы дать ответ на вопрос: какой класс механизмов характеризуется единственным и устойчивым стационарным состоянием, а в каком возможно появление несколько таких состояний? Простейший из таких классов — линейные механизмы. Они содержат только элементарные стадии вида:  $X_i \rightleftharpoons X_j$ , т. е. в каждой реакции участвует только одна молекула промежуточного вещества. Уравнение кинетики (1.4.1) для линейного механизма в рамках закона действия масс имеют вид:

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{K}\mathbf{x}, \quad (1.4.2)$$

где  $\mathbf{K}$  — квадратная матрица, диагональные элементы которой отрицательны, а внедиагональные неотрицательны. В силу существования закона сохранения  $\sum_i x_i \equiv 1$  суммы элементов каждого столбца  $\mathbf{K}$  равны нулю.

Теория линейных механизмов химических реакций заслуживает специального рассмотрения (см. например, [22, 23, 55, 169, 196, 391, 436, 470]). Здесь мы лишь кратко констатируем, что система уравнений квазистационарности  $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{c}, \mathbf{x}) = 0$ , соответствующая линейному механизму, является системой линейных алгебраических уравнений. Для такой системы решение

единственно и, следовательно, единственно и стационарное состояние системы, в которой осуществляется реакция, идущая по линейному механизму. У линейных систем дифференциальных уравнений, имеющих инвариантный ограниченный многогранник, собственные числа матрицы правых частей могут быть либо нулем, либо иметь отрицательную вещественную часть, т. е. после исключения линейных законов сохранения стационарная точка таких систем становится асимптотически устойчивой.

Если граф реакции ориентированно связан<sup>14)</sup>, то в фазовом пространстве линейной системы (1.4.2) (балансом многограннике) существует функция [436]

$$G_n(x, \bar{x}) = \sum_i |x_i - \bar{x}_i|, \quad (1.4.3)$$

где  $\bar{x}$  — стационарное состояние, которая монотонно убывает вдоль решений (1.4.2). Индекс «л» поставлен у  $G_n$  с тем, чтобы отличить ее от функции Ляпунова для закрытых систем. (1.4.3) задает метрику  $G_n(x^1, x^2)$ , в которой все траектории системы монотонно сближаются и расстояние между ними стремится к нулю при  $t \rightarrow \infty$ . Это верно как для заданных констант скорости  $k_i$ , так и для варьируемых  $k_i$  (например, при вынужденных изменениях температуры), если потребовать ограниченность  $k_i$  снизу и сверху, т. е.  $0 < k < k_i(t) < \bar{k} < \infty$ ,  $k, \bar{k} = \text{const}$ . Последнее позволяет использовать (1.4.3) и при анализе нелинейных химических систем, так как локально каждая из них, как правило, может рассматриваться как линейная.

#### *Квазитермодинамичность реакции без взаимодействия различных веществ*

Главная цель данного параграфа — выделить среди нелинейных механизмов класс механизмов, обладающих при любом значении параметров единственным стационарным состоянием. Как будет показано, один из таких классов образуют механизмы без стадий взаимодействия различных промежуточных веществ [78, 92, 436]. Его составляют схемы, все стадии которых имеют, например, вид  $\alpha X_i \rightarrow \beta X_j$ , то есть как слева, так и справа стоит по одному веществу, а отличие от линейных механизмов состоит лишь в том, что стехиометрические коэффициенты могут быть больше единицы. Однако это отличие не очень существенно — оно даже не влияет на вид метрики (1.4.3), в которой траектории сближаются. Покажем это. Пусть единственный линейный закон сохранения имеет вид  $\sum_i x_i = \text{const}$ , граф линейного механизма, получаемого из рассматриваемого механизма без промежуточных взаимодействий заменой всех стехиометрических коэффициентов единицей,

<sup>14)</sup> Граф реакции (здесь речь идет о графах линейных механизмов: вершины — вещества, ребра — элементарные реакции) называется ориентированно связным, если от любой его вершины к любой другой можно пройти по ребрам, двигаясь по направлениям стрелок.

ориентированно связан. Уравнения кинетики имеют вид

$$\dot{x}_i = - \sum_{j,\alpha} \alpha k_{ij\alpha} x_i^\alpha + \sum_{j,\alpha} \alpha k_{jia} x_j^\alpha, \quad i = 1, \dots, n, \quad (1.4.4)$$

где  $k_{ij\alpha}$  — константы скорости реакции  $\alpha X_i \rightarrow \alpha X_j$ . Матрица Якоби имеет вид:

$$\frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_l} = - \left( \sum_{j,\alpha} \alpha^2 k_{ij\alpha} x_i^{\alpha-1} \right) \delta_{il} + \sum_{\alpha,l} \alpha^2 k_{li\alpha} x_l^{\alpha-1}. \quad (1.4.5)$$

Заметим, что матрица (1.4.5) совпадает с матрицей кинетических констант для линейного механизма, у которого константа скорости реакции  $X_i \rightarrow X_j$  равна

$$k_{ij}(x) = \sum_{\alpha} \alpha^2 k_{ij\alpha} x_i^{\alpha-1}.$$

В каждой внутренней точке  $x$  балансного многогранника набор констант  $k_{ij}(x)$  соответствует ориентированно связанному графу механизма. Стационарных точек (и шире — положительных полутраекторий) на границе балансного многогранника нет — это противоречило бы связности графа исходного механизма. Поэтому для любого  $\tau > 0$  существует такое  $\delta > 0$ , что для любого решения (1.4.4), лежащего при  $t = 0$  в данном балансном многограннике,  $x_i(t) > \delta$  при  $t > \tau$  и всех  $i$ .

Рассмотрим два решения (1.4.4)  $x^{(1)}(t)$  и  $x^{(2)}(t)$ , лежащие в одном балансном многограннике  $D_0$ . Из того, что матрица Якоби (1.4.5) в каждой точке  $D_0$  есть матрица кинетических констант для некоторого линейного механизма, следует, что при  $t > 0$

$$G_n(x^{(1)}(t), x^{(2)}(t)) \leq G_n(x^{(1)}(0), x^{(2)}(0)).$$

Из ориентированной связности графа исходного механизма и того, что, начиная с произвольного  $\tau > 0$  (при  $t > \tau$ ), выполняются неравенства  $0 < k_* < k_{ij}(x(t)) < k^*$  ( $x(0) \in D_0$ ) с некоторыми  $k_*$  и  $k^*$ , не зависящими от  $x(0)$  и определяемыми лишь  $\tau$ ,  $D_0$  и набором констант исходного механизма, следует, что  $G_n(x^{(1)}(t), x^{(2)}(t)) \rightarrow 0$  при  $t \rightarrow \infty$ .

В том случае, когда основной линейный закон сохранения есть

$$\sum_i m_i x_i = \text{const},$$

элементарные реакции в механизме взаимодействия имеют вид  $(\alpha/m_i)X_i \rightarrow (\alpha/m_j)X_j$ , а соответствующие уравнения кинетики и матрица Якоби есть

$$\begin{aligned} \dot{x}_i &= - \sum_{j,\alpha} \frac{\alpha}{m_i} k_{ij\alpha} x_i^{\alpha/m_i} + \sum_{j,\alpha} \frac{\alpha}{m_i} k_{jia} x_j^{\alpha/m_j}, \\ J_{il} &= \frac{\partial \dot{x}_i}{\partial x_l} = - \sum_{j,\alpha} \frac{\alpha^2}{m_i^2} k_{ij\alpha} x_i^{\alpha/m_i-1} \delta_{il} + \sum_{\alpha} \frac{\alpha^2}{m_i m_l} k_{li\alpha} x_l^{\alpha/m_l-1}. \end{aligned} \quad (1.4.6)$$

Матрица  $\mathbf{J} = J_{ij}$  обладает следующими свойствами:

- 1) внедиагональные элементы  $\mathbf{J}$  неотрицательны;
- 2) сумма элементов любого столбца с весами  $m_i$  равна нулю:

$$\sum_i m_i \frac{\partial x_i}{\partial x_i} \equiv 0.$$

Так же, как и для случая  $m_i = 1$ ,  $i = 1, \dots, n$ , получаем:

- 1) собственные числа  $\mathbf{J}$  имеют неположительную действительную часть;
- 2) чисто мнимых собственных чисел у  $\mathbf{J}$  нет. Кроме того, для любых двух решений  $\mathbf{y}^{(1)}$ ,  $\mathbf{y}^{(2)}$  уравнения  $\dot{\mathbf{y}} = \mathbf{J}(t)\mathbf{y}$ , где матрица  $\mathbf{J}(t)$  удовлетворяет при всех  $t$  условиям 1), 2), величина  $\sum_i m_i |y_i^{(1)} - y_i^{(2)}|$  не возрастает.

Если же выполнено (равномерно по  $t$ ) условие ориентированной связанности: для любой пары индексов  $i, j$  ( $i \neq j$ ) найдется такой набор индексов  $k_1, \dots, k_m$ , что  $J_{ik_1}(t), J_{k_1k_2}(t), \dots, J_{k_mj}(t) > J_* > 0$  ( $J_* = \text{const}$ ) при всех  $t$  (заметим, что набор  $k_1, \dots, k_m$  можно полагать и пустым, если  $J_{ij}(t) > J_* > 0$ ), то для любых двух решений  $\mathbf{y}^{(1)}(t), \mathbf{y}^{(2)}(t)$  с одинаковыми значениями закона сохранения

$$\sum_i m_i y_i^{(1)} = \sum_i m_i y_i^{(2)}$$

расстояние

$$\sum_i m_i |y_i^{(1)}(t) - y_i^{(2)}(t)| \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad t \rightarrow \infty.$$

Из указанных свойств матрицы Якоби (1.3.6) аналогично случаю  $m_i = 1$  вытекает, что в предположении ориентированной связанности для механизма реакции без взаимодействия промежуточных веществ сдвиг по времени является сжатием фазового пространства (балансного многогранника) в метрике

$$\rho(\mathbf{x}^{(1)}, \mathbf{x}^{(2)}) = \sum_{i=1}^n m_i |x_i^{(1)} - x_i^{(2)}|. \quad (1.4.7)$$

Любые два решения, лежащие в одном балансном многограннике, сближаются в метрике (1.4.7), т. е.  $\rho(\mathbf{x}^{(1)}(t), \mathbf{x}^{(2)}(t)) \rightarrow 0$  при  $t \rightarrow \infty$ . Отсюда, в частности, следует существование, единственность и асимптотическая устойчивость (в большом) стационарного состояния в балансном многограннике. В этом смысле можно говорить о «квазистермодинамичности» реакций без взаимодействия различных веществ. Доказательство этого было дано в работе А. И. Вольперта, Е. А. Гельман, А. Н. Ивановой [145], а также частично и одновременно в [14, 15]. Новизна изложенных выше рассуждений состоит в том, что для систем без взаимодействия различных веществ удается построить функцию  $G_{\text{д}}$  (1.4.3) типа функции Ляпунова и дать метрику (1.4.7), в которой все траектории системы (1.4.6) сближаются [92].

Заметим, что полученный результат остается в силе и для схем реакций вида

$$\alpha X_j \rightarrow \sum_i \beta_i X_i, \quad (1.4.8)$$

а также для более общего вида кинетического закона отдельной стадии (1.4.8)  $w(x)$ . В последнем случае в качестве основного предположения принимается: для реакций (1.4.8) всегда  $w = w(x_j)$  есть гладкая монотонно возрастающая функция  $x_j$ , причем  $w(0) = 0$ .

Рассмотрим теперь как устроено множество стационарных состояний системы (1.4.4) или (1.4.6) в положительном ортанте при варьировании значения баланса. Для линейных систем  $\dot{x} = Kx$  оно образует либо луч (в случае единственного линейного закона сохранения), выходящий из нуля, либо конус, образующийся в пересечении линейного подпространства  $\ker K$  с ортантом. Для системы без взаимодействия различных промежуточных веществ множество стационарных состояний тоже устроено довольно просто. Рассмотрим здесь случай одного линейного закона сохранения  $C = \sum_i m_i x_i = \text{const}$  и исследуем, как стационарные значения  $\bar{x}_i$  зависят от  $C$ . Из (1.4.6) получаем

$$J(\bar{x}) \frac{d\bar{x}}{dC} = 0, \quad \sum_i m_i \frac{d\bar{x}_i}{dC} = 1. \quad (1.4.9)$$

Предположим ориентированную связность графа механизма реакции. Тогда из (1.4.9) следует, что

$$\frac{d\bar{x}_i}{dC} > 0. \quad (1.4.10)$$

Таким образом,  $\bar{x}_i$  монотонно зависит от значения баланса  $C = \sum_i m_i x_i$ .

Условие (1.4.10) можно переписать и в виде

$$\frac{d\bar{x}_i}{d\bar{x}_k} > 0, \quad (1.4.11)$$

где  $\bar{x}_k$  — какая-либо выделенная концентрация (степень заполнения для веществ на поверхности катализатора). Отсутствие стадий взаимодействия является достаточным (при условии ориентированности связности), но необходимым условием справедливости (1.4.11). Неравенства (1.4.10), (1.4.11) могут выполняться для некоторых механизмов и при наличии стадий взаимодействия. Их можно использовать для доказательства единственности положительного стационарного состояния. Для этого кроме (1.4.10) необходимо доказывать, что положительное стационарное состояние единственно хотя бы при одном значении  $C$ . Обычно это проще показывать для  $C$  близких к нулю. В некоторых случаях удается найти явные выражения для зависимостей  $\bar{x}_i(\bar{x}_k)$ . Если эта зависимость однозначна, то выполнение условий

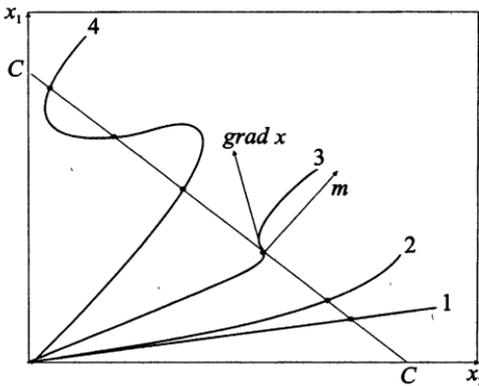


Рис. 1.4. Графическое определение стационарных состояний

Кривые 2 и 3 соответствуют условиям (1.4.11) и (1.4.12). Последнее, в частности означает, что проекция градиента кривой стационарных состояний  $\text{grad } \bar{x}$  на вектор нормали  $m$  балансной гиперплоскости  $\sum_i m_i x_i = C$  положительна. Кривая 4 иллюстрирует возможность существования трех стационарных состояний.

В качестве примеров приведем два частных механизма реакции окисления водорода на платине. Эта реакция согласно [259] в зависимости от области изменения параметров может протекать на катализаторе  $Z$  по двум различным механизмам.

Механизм I:

- 1)  $O_2 + 2Z \rightarrow 2ZO$ ,
- 2)  $H_2 + 2Z \rightleftharpoons 2ZH$ ,
- 3)  $ZO + ZH \rightarrow ZOH + Z$ ,
- 4)  $H_2 + 2ZOH \rightarrow 2Z + 2H_2O$ ,
- 5)  $H_2 + ZO \rightarrow Z + H_2O$ .

Обозначив степени покрытия веществ  $Z$ ,  $ZO$ ,  $ZH$ ,  $ZOH$ , через  $z_1$ ,  $z_2$ ,  $z_3$ ,  $z_4$ , и считая, что концентрация веществ в газовой фазе  $O_2$ ,  $H_2$  входят как постоянные множители в константы скоростей соответствующих реакции, запишем для механизма I кинетическую модель в виде системы

$$\begin{aligned} \dot{z}_2 &= 2k_1 z_1^2 - k_3 z_2 z_3 - k_5 z_2, \\ \dot{z}_3 &= 2k_2 z_1^2 - 2k_2 z_3^2 - k_3 z_2 z_3, \\ \dot{z}_4 &= k_3 z_2 z_3 - 2k_4 z_4^2, \end{aligned}$$

где  $z_1 + z_2 + z_3 + z_4 = \text{const}$ . Стационарные значения  $\bar{z}_i$  здесь выразятся из уравнений  $\dot{z}_2 = \dot{z}_3 = \dot{z}_4 = 0$  в явном виде:

$$\bar{z}_1 = \sqrt{\frac{\bar{z}_2(k_3 \bar{z}_3 + k_5)}{2k_1}}, \quad \bar{z}_2 = \frac{2k_1 k_2 \bar{z}_3^2}{k_3 \bar{z}_3(k_2 - k_1) + k_2 k_5}, \quad \bar{z}_4 = \sqrt{\frac{k_3 \bar{z}_2 \bar{z}_3}{2k_4}}.$$

(1.4.10) является достаточным для единственности положительного стационарного состояния. Более того, при этом достаточным является уже условие

$$\sum_{i=1}^n m_i \frac{d\bar{x}_i}{d\bar{x}_k} > 0. \quad (1.4.12)$$

Геометрическая иллюстрация достаточных условий единственности стационарного состояния дана на рис. 1.4 для случая двух независимых веществ  $(x_1, x_2)$  и баланса  $C = x_1 + x_2$ . Прямая 1 отвечает множеству стационарных состояний линейной системы. Кривые

В этом случае граничных стационарных состояний нет, значит существуют лишь положительные решения, тогда должно быть  $k_2k_5 + k_3(k_2 - k_1)\bar{z}_3 > 0$ . При этом условии легко показать, что  $d\bar{z}_1/d\bar{z}_3$ ,  $d\bar{z}_2/d\bar{z}_3$ ,  $d\bar{z}_4/d\bar{z}_3 > 0$ , т. е. внутреннее стационарное состояние единственно. В данном случае выполняется условие (1.4.11) и кинетическая модель, несмотря на то, что механизм содержит стадию взаимодействия различных промежуточных веществ, имеет лишь одно положительное стационарное решение.

Механизм II:

стадии 1)–3), 5) механизма I и

стадия 4)  $ZH + ZOH \rightarrow 2Z + H_2O$ .

Механизму II соответствует кинетическая модель:

$$\begin{aligned}\dot{z}_2 &= 2k_1z_1^2 - k_3z_2z_3 - k_5z_2, \\ \dot{z}_3 &= 2k_2z_1^2 - 2k_2z_3^2 - k_3z_2z_3 - k_4z_3z_4, \\ \dot{z}_4 &= k_3z_2z_3 - k_4z_3z_4,\end{aligned}$$

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

$$\bar{z}_1 = \sqrt{\frac{ak_4\bar{z}_3^2 + k_{-2}(b + c\bar{z}_3^2)}{k_2(b + c\bar{z}_3)}}, \quad \bar{z}_2 = \frac{k_4a\bar{z}_3^2}{k_3(b + c\bar{z}_3)}, \quad \bar{z}_4 = \frac{a\bar{z}_3^2}{b + c\bar{z}_3},$$

где

$$a = 2k_1k_2, \quad b = \frac{k_2k_4k_5}{k_3}, \quad c = k_2k_4 - 2k_1k_4.$$

Для существования наряду с граничным ( $\bar{z}_1 = \bar{z}_2 = \bar{z}_3 = 0$ ,  $\bar{z}_4 = \text{const}$ ) и положительного стационарного состояния необходимо  $b + c\bar{z}_3 > 0$ . При этом условии  $d\bar{z}_1/d\bar{z}_3$ ,  $d\bar{z}_2/d\bar{z}_3$ ,  $d\bar{z}_4/d\bar{z}_3 > 0$ . Таким образом, и механизм II, хотя и содержит стадию взаимодействия различных промежуточных веществ, может обладать лишь единственным внутренним стационарным состоянием.

В механизмах со стадиями, в которых взаимодействуют различные промежуточные вещества ( $X_i + X_j \rightarrow$ ), условие монотонности (1.4.11) может и не выполняться. Выполнение этого условия можно считать скорее исключением, чем правилом.

#### 1.4.2. Необходимое условие множественности стационарных состояний

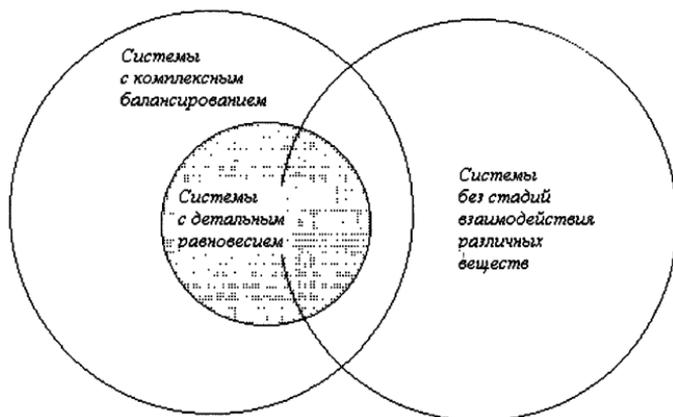
Сформулируем наиболее существенный результат этого раздела: необходимым условием множественности стационарных состояний (достаточным условием единственности стационарных состояний) химических реакций, протекающих в кинетической области, является наличие (отсутствие) в детальном механизме стадий взаимодействия различных веществ. Это основное утверждение обладает очевидным дискриминирующим свойством. Если эксперимент характеризуется множественностью стационарных состояний в кинетической области (режим идеального смешения в изотермических услови-

ях), то для описания такого эксперимента детальный механизм с необходимостью должен содержать стадии взаимодействия различных промежуточных веществ, т. е. стадии вида  $X_i + X_j \rightarrow X_k$ .

Простые механизмы, содержащие такого рода стадии и допускающие множественность стационарных состояний, анализируются в главе 2. Здесь мы лишь отметим, что опыт их исследования показывает возможность существования и других необходимых условий возникновения критических явлений. Так, в рассмотренных примерах, кроме наличия стадий взаимодействия различных веществ, в качестве необходимого условия множественности стационарных состояний выступает требование различного кинетического порядка стадий.

Резюмируя вышеизложенное, выделим случаи, когда осуществляется единственное и асимптотически устойчивое стационарное состояние (ясно, что критические эффекты должны описываться в классе других систем):

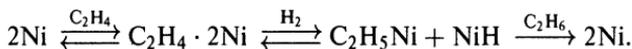
- 1) закрытые системы с детальным равновесием;
- 2) комплексно сбалансированные системы (см. например, [436]);
- 3) системы без стадий взаимодействия различных веществ (здесь, вообще говоря, может не быть ни детального, ни комплексного балансирования, но специфическая нелинейность достаточно слаба для появления критических эффектов).



**Рис. 1.5.** Три класса систем с единственным и устойчивым стационарным состоянием

Соотношение между выделенными классами систем схематически показано на рис. 1.5. Первый класс содержится во втором. Однако они не исчерпывают всех случаев — существуют системы без стадий взаимодействия различных веществ, не удовлетворяющие принципу комплексного балансирования. С другой стороны, есть механизмы реакций, содержащие стадии взаимодействия различных веществ, но в то же время всегда имеющие точку

комплексного балансирования. Пример тому — механизм Твигга для реакции гидrogenизации этилена на никеле:



Согласно критериям, сформулированным в [492], эта система комплексно сбалансирована.

А. Н. Ивановой [225] на основе анализа структуры двудольного графа механизма сложной химической реакции сформулированы достаточные условия единственности стационарного состояния. Применяя его к конкретным реакциям, можно отыскивать области значений параметров, для которых существует единственное стационарное состояние, либо, наоборот несколько.

К настоящему времени эти условия носят, по-видимому, наиболее общий характер. Закljučая этот раздел, скажем, что если рассматривается нелинейный механизм реакции, то можно ожидать неединственности стационарного состояния. Для неизотермических систем это было известно достаточно давно [27]. Новым фактом явилось экспериментальное и теоретическое обнаружение таких эффектов в чисто кинетической области. Так может себя вести открытая химическая система вдали от равновесия (пример подобной автокаталитической системы построен Я. Б. Зельдовичем в 1941 г. [216]). Множественность стационарных состояний в кинетической области обусловлена нелинейностью схемы превращений. Специальная нелинейность и есть причина сложного динамического поведения открытой химической системы.

## 1.5. Поиск всех стационарных состояний

Как показали последние исследования (см., например, [436, 437]), уравнения химической кинетики, отвечающие уже достаточно простым нелинейным механизмам реакций, могут иметь несколько стационарных решений. Среди них могут быть как устойчивые, так и неустойчивые. Последние также важно узнать при анализе кинетических уравнений. Условия возникновения критических эффектов, связанные с особенностями структуры схемы химических превращений, анализировались выше, а также в работах [225, 226]. Однако наряду с этими условиями важно уметь находить и сами решения, причем все. Стандартные численные методы решения систем нелинейных уравнений, основанные на различного рода интерационных процедурах, как правило, хорошо работают лишь в том случае, когда начальное приближение выбрано уже достаточно близко к корню системы. Дополнительные трудности возникают при поиске решений, характеристика устойчивости которых имеет тип «седло». Большие возможности дают методы, основанные на движении по параметру [39, 408, 510]. Однако и они не гарантируют отыскание всех стационарных решений в заданной области, если соответствующая система уравнений при варьировании параметров допускает «изолю». Многочисленные примеры таких ситуаций в моделях автоматического управления даны в [485]. Впервые на возможность существования «изолюв» в уравнениях химической кинетики в неизотермических условиях указал Я. Б. Зельдович [213].

Специфика рассматриваемой проблемы для химической кинетики заключается в том, что при изотермических условиях и в рамках закона действия масс уравнения стационарности — это система алгебраических в общем случае нелинейных уравнений, для которой нужно найти все ее решения в некоторой заданной области. Последняя обычно задается требованиями положительности концентраций и выполнения некоторых балансовых соотношений. В этом разделе на основе многомерного логарифмического вычета [11], описан алгоритм исключения неизвестных, позволяющих эффективно решать поставленную задачу.

Хорошо известен классический метод исключения Кронекера (см., например, [129]), дающий принципиальную возможность исключить из системы нелинейных алгебраических уравнений все переменные, кроме одной. Этот метод полезен для доказательства ряда теорем в теоретической математике, но неудобен для практических вычислений, если число уравнений больше двух. Достаточно общая процедура решения на ЭВМ системы двух алгебраических уравнений, основанная на классическом методе результатов, описана в [208]. Однако развиваемый здесь подход ограничен двумя уравнениями, так как для системы трех уравнений он становится неоправданно громоздким. Кроме того, применение классического метода исключения при числе уравнений больше трех может приводить к изменению кратности корней. Этот недостаток отсутствует в алгоритме, развитом в [512], но и данный метод приводит к слишком громоздким вычислениям, так как в нем к исходной системе уравнений добавляется еще одно уравнение и порядок новой матрицы системы становится довольно большим.

Наш метод, использующий подход, теоретически развитый в [11], приводит к меньшим вычислениям, что позволяет в случае трех уравнений исключать неизвестные даже без использования ЭВМ. Предлагаемый модифицированный алгоритм исключения позволяет получать результат в буквенном виде, что особенно привлекательно при необходимости многократно решать данную систему, варьируя входящие в нее параметры. Результаты этого параграфа опубликованы в [9].

Стационарное состояние  $x = (x_1, \dots, x_n)$  системы (1.4.1) определяется в рамках закона действия масс как решение системы алгебраических уравнений

$$\gamma_i w_1(x) + \dots + \gamma_{mi} w_m(x) = 0, \quad i = 1, \dots, n, \quad x \in D, \quad (1.5.1)$$

где  $D$  — многогранник реакции. В простейшем случае, когда имеется один линейный закон сохранения,  $D$  является  $(n - 1)$ -мерным симплексом

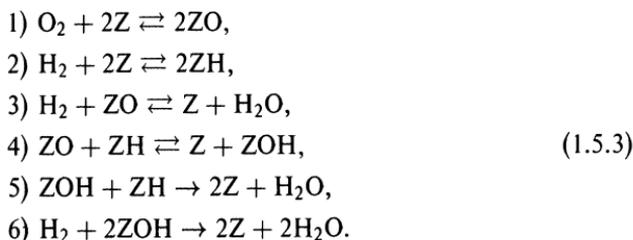
$$D = \{x : x \geq 0, m_1 x_1 + \dots + m_n x_n = 1\}. \quad (1.5.2)$$

Симплекс реакции (1.5.2) является инвариантным множеством для динамической системы (1.4.1), т. е. для любых начальных условий  $x(0) \in D$  решения  $x(t) \in D$  для всех  $t > 0$ . Это гарантирует существование, по крайней мере, одной стационарной точки  $x \in D$ .

Общая схема алгоритма исключения, а также детальный анализ случая трех независимых переменных приведены в Приложении I. Здесь лишь

отметим, что нас, вообще говоря, интересуют решения (1.5.1), имеющие физический смысл, т. е. действительные и принадлежащие  $D$ , однако иногда удобнее найти сначала все возможные корни уравнений стационарности, а затем выбрать из них те, которые принадлежат  $D$ . Кроме того, знание  $x \notin D$  может быть полезным при изучении динамики системы (1.4.1) [476]. Нефизичные, но близкие к  $D$  стационарные состояния могут значительно влиять на характер нестационарного поведения, в частности приводить к существенному замедлению релаксационных процессов<sup>15)</sup>.

Рассмотрим применение предлагаемого алгоритма к нелинейным системам алгебраических уравнений, соответствующих различным модельным механизмам каталитического окисления водорода. Отдельные такие механизмы рассматривались в работах [227, 501]. Мы рассмотрим следующую достаточно общую схему окисления  $H_2$  на катализаторе  $Z$ :



Этот механизм является трехмаршрутным. Он включает в себя частные механизмы:

- образованный совокупностями стадий 1), 2), 4), 5);
- образованный стадиями 1), 2), 4), 6). Они предложены в [259] и рассматриваются там как альтернативные.

По сравнению с [259] в нашем механизме есть модификация: мы учитываем возможную адсорбцию воды на катализаторе — предполагается обратимость стадии 3), мономолекулярной по поверхностным веществам. На роль этой адсорбции в реакциях окисления указывается в ряде работ последнего времени, см., например, [528].

Механизму (1.5.3) в предположении постоянства парциальных давлений веществ в газовой фазе отвечают следующие уравнения стационарности по промежуточным веществам

$$\begin{aligned}
 2k_1z^2 - 2k_{-1}x^2 - k_4xy + k_{-4}zu - k_3x + k_{-3}z &= 0, \\
 2k_2z^2 - 2k_{-2}y^2 - k_4xy + k_{-4}zu - k_5yu &= 0, \\
 k_4xy - k_{-4}zu - k_5yu - 2k_6u^2 &= 0, \\
 x + y + z + u &= 1,
 \end{aligned} \tag{1.5.4}$$

<sup>15)</sup> Как тут не вспомнить о влиянии «потусторонних» сил на нашу грешную жизнь. Наличие состояний, не имеющих физического смысла, и их близость в определенной метрике к области физически допустимых концентраций может оказывать существенное влияние на динамику системы и ее релаксацию к стационарному состоянию.

где  $x, y, z, u$  — степени покрытия промежуточных веществ  $ZO, ZH, Z, ZOH$  соответственно, парциальные давления  $O_2, H_2, H_2O$  входят как множители в соответствующие константы скоростей стадий  $k_i$ . Система (1.5.4) представляет собой систему четырех алгебраических уравнений, первые три из которых нелинейны и каждое второй степени. Поэтому она, вообще говоря, может иметь до 8 решений (по теореме Безу, утверждающей, что число решений алгебраической системы, если оно конечно, не превосходит произведения степеней уравнений этой системы). Нас будут интересовать, естественно, лишь неотрицательные решения, т. е. решения, расположенные в симплексе реакции

$$D = \{(x, y, z, u) : x, y, z, u \geq 0, x + y + z + u = 1\}.$$

Корни  $(x, y, z, u)$ , некоторые координаты которых нулевые, будем называть граничными стационарными состояниями (они расположены на границе области  $D$ ). Внутренние стационарные состояния отвечают корням  $(x, y, z, u) \in D$  с положительными координатами  $x, y, z, u > 0$ . Заметим сразу, что, если в (1.5.4) все  $k_i > 0$ , то система граничных стационарных состояний не имеет.

Исключая  $u = 1 - x - y - z$  и делаем замену  $z = ty$ , систему (1.5.4) запишем в виде

$$\begin{aligned} f_1 &= a_1x^2 + a_2xy + a_3y^2 + a_4x + a_5y + a_6 = 0, \\ f_2 &= b_1x^2 + b_2xy + b_3y^2 + b_4x + b_5y + b_6 = 0, \\ f_3 &= c_1x + c_2y + c_3 = 0, \end{aligned} \quad (1.5.5)$$

где коэффициенты  $a_i, b_i, c_i$  содержат новую переменную  $t$ . Выражения для  $a_i, b_i, c_i$  приведены в Приложении 1. В силу специфики  $f_3$  в (1.5.5) можно сделать еще одно упрощение. Обозначим  $X = c_1x + c_2y + c_3, Y = y$ , тогда  $y = Y$  и  $x = (X - c_2Y - c_3)/c_1$ . Система (1.5.5) для новых переменных  $X, Y$  примет вид

$$\begin{aligned} f_1 &= A_1X^2 + A_2XY + A_3Y^2 + A_4X + A_5Y + A_6 = 0, \\ f_2 &= B_1X^2 + B_2XY + B_3Y^2 + B_4X + B_5Y + B_6 = 0, \\ f_3 &= X = 0, \end{aligned} \quad (1.5.6)$$

где коэффициенты  $A_i, B_i$  выписываются через  $a_i, b_i, c_i$ , согласно (1.5.5), их выражения приведены в Приложении 1. К системе (1.5.6) и будем применять общую схему метода исключения (см. Приложение 1). Конкретный вид коэффициентов  $A_i, B_i$  и  $a_i, b_i, c_i$  мы использовать не будем, поэтому полученный результат (результатирующий многочлен одной переменной  $t$  в буквенном виде) может быть использован и для систем более общего типа, нежели рассмотренная сначала (1.5.4). Заметим, что произведение замены переменных позволили свести исходную систему (1.5.4) к виду (1.5.5) или (1.5.6), для которого возможен традиционный метод исключения переменных. В представленном виде (1.5.6) существенно нелинейных уравнений содержится два. Так что в данном случае можно было бы провести исключение переменных по классической

схеме. Однако в целях наглядности мы проведем исключение переменных в (1.5.6) по предлагаемой схеме, кроме того, рассмотренный случай дает возможность проверки правильности конечного результата — независимо от способа получения выражение для результирующего многочлена должно быть одним и тем же.

Следуя общей схеме модифицированного алгоритма исключения применительно к системе (1.5.6), рассмотрим два уравнения из (1.5.6)

$$f_1(X, Y) = 0, \quad f_2(X, Y) = 0, \quad (1.5.7)$$

где  $\deg f_1 = \deg f_2$ . Тогда имеем

$$\begin{aligned} P_1 &= A_1 X^2 + A_2 XY + A_3 Y^2, & P_2 &= B_1 X^2 + B_2 XY + B_3 Y^2, \\ Q_1 &= A_4 X + A_5 Y + A_6, & Q_2 &= B_4 X + B_5 Y + B_6. \end{aligned}$$

Решая уравнения

$$a_{11}P_1 + a_{21}P_2 = X^3, \quad a_{12}P_1 + a_{22}P_2 = Y^3,$$

получаем выражения для  $a_{ij}$  (они даны в Приложении 1). Далее необходимо выписать выражения для якобиана системы (1.5.7)

$$\Delta_1 = \frac{D(f_1, f_2)}{D(X, Y)}$$

и многочленов

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}, \quad R_1 = a_{11}Q_1 + a_{21}Q_2, \quad R_2 = a_{12}Q_1 + a_{22}Q_2.$$

Формулы для вычисления  $\Delta_1, \Delta_2, R_1, R_2$  приведены в Приложении 1. Теперь вычисляем степенные суммы  $S_j, j = 1, 2, 3, 4$  по формуле

$$S_j = \mathfrak{M} \left\{ X^j \Delta_1 \Delta_2 \sum_{\alpha_1 + \alpha_2 \leq j} (-1)^{\alpha_1 + \alpha_2} R_1^{\alpha_1} R_2^{\alpha_2} \bar{X}^{3\alpha_1} \bar{Y}^{3\alpha_2} \right\}, \quad (1.5.8)$$

где линейный функционал  $\mathfrak{M}$  на мономах  $X^{3\alpha_1+2}Y^{3\alpha_2+2}\bar{X}^{3\alpha_1}\bar{Y}^{3\alpha_2}$  равен 1, а на остальных мономах равен 0. Результаты проведенных вычислений даны в Приложении 1. Далее, пользуясь рекуррентными формулами Ньютона (см. [258, с. 331]), находим результирующий многочлен для системы (1.5.6)

$$r = 6S_4 - 8S_1S_3 + 6S_1^2S_2 - 3S_2^2 - S_1^4.$$

Подставляя сюда выражение для  $S_j$  (см. Приложение 1), получаем

$$r = -\frac{24(d_{36}^2 - d_{35}d_{56})}{R},$$

или, принимая во внимание обозначение  $d_{ij}$ , данное в Приложении 1,

$$r = -24 \frac{(A_3B_6 - A_6B_3)^2 - (A_3B_5 - A_5B_3)(A_5B_6 - A_6B_5)}{R}. \quad (1.5.9)$$

Это выражение остается без изменения и при произвольном определителе  $d_{13}$  (см. Приложение 1). Выражение (1.5.9) представляет собой рациональную функцию (отношение двух многочленов) одного переменного  $t$ . После сокращения общих множителей числителя и знаменателя, если таковые найдутся, числитель (1.5.9) будет искомым результирующим многочленом от одной переменной для системы (1.5.6)

Возвращаясь к системе (1.5.5), согласно (1.5.9) получим

$$r = -\frac{24R_1^*}{R_2^*},$$

где выражение для многочленов  $R_1^*(t)$ ,  $R_2^*(t)$  приведены в Приложении 1. Если у  $R_1^*$  и  $R_2^*$  нет общих множителей, то уравнение, не содержащее  $x$  и  $y$ , запишется в виде

$$R_1^*(t) = 0. \quad (1.5.10)$$

Таким образом, для системы уравнений (1.5.5) относительно трех переменных  $x, y, t$  с буквенными коэффициентами метод исключения проведен до конца — результирующий многочлен (1.5.10) выписан в буквенном виде (см. Приложение 1.7).

Отметим несколько очевидных обобщений полученного результата.

1. Описанная схема исключения переменных легко может быть реализована и для системы вида (1.5.5), в которой  $f_3 = (c_1x + c_2y + c_3)^2$ . В этом случае при вычислении степенных сумм (1.5.8) для новой системы  $\tilde{S}_1 = S_2$ ,  $\tilde{S}_2 = S_4$  где  $S_2, S_4$  — уже вычисленные старые суммы (при  $x^2, x^4$ ). Степенные суммы, соответствующие  $x^6, x^8$ , нужно вычислять. Однако можно поступить проще: в  $f_3 = 0$  сократить квадрат, тогда корнями системы будут корни (1.5.6) с удвоенной кратностью.
2. Предыдущие рассуждения с очевидными поправками справедливы и для  $f_3 = (c_1x + c_2y + c_3)^n$ ,  $n \leq 3$ . Значит, если в системе трех алгебраических уравнений удастся выделить целую степень линейной формы каких-то двух переменных, относительно которых оставшиеся два уравнения квадратичны, то для нее справедлив результат (1.5.10), полученный для (1.5.5).
3. Если исходная система трех квадратных алгебраических уравнений такова, что существует линейное преобразование квадратичных форм, приводящее, например,  $f_3$  к полному квадрату, то для преобразованной системы все предыдущие результаты остаются в силе.
4. В системе (1.5.5) коэффициенты  $a_i, b_i, c_i$  могут содержать выделенную переменную  $t$  в любой степени. При вычислении (1.5.10) конкретный вид зависимостей  $a_i(t), b_i(t), c_i(t)$  не использовался. Поэтому полученный результирующий многочлен  $R_1^*(t)$  справедлив и для систем более высокой степени. Необходимо только, чтобы такая переменная  $t$ , при выделении которой  $f_3 = c_1x + c_2y + c_3$ , а  $f_1$  и  $f_2$  по  $x, y$  были бы квадратичными формами.

Заметим, что для систем трех алгебраических уравнений, каждое второго порядка, в общем случае не ясно можно ли ее привести (пусть даже

нелинейной заменой переменных) к виду (1.5.5). Может быть, и общую систему трех квадратичных уравнений можно всегда привести к виду (1.5.5), где  $f_3 = c_1x + c_2y + c_3$  либо  $f_3 = (c_1x + c_2y + c_3)^2$ .

Многочлен  $R_1^*(t)$  в (1.5.10) выписан для системы (1.5.5) с произвольными коэффициентами  $a_i, b_i, c_i$ . Их конкретный вид, отвечающий математической модели (1.5.4) для рассмотренной химической реакции (1.5.3), дан в Приложении 1.2. Для того, чтобы выписать коэффициенты  $R_1^*(t)$  через константы скоростей  $k_i$ , достаточно подставить конкретные выражения  $a_i, b_i, c_i$  в  $R_1^*$  и сделать соответствующие алгебраические преобразования. Окончательный результат мы здесь приводить не будем. Достаточно простые выражения получаются при  $k_6 = 0$ , т. е. при отсутствии в схеме (1.5.3) стадии 6). В этом случае с точностью до ненулевого множителя  $R_1^* = t^2 P(t)$ ,

$$P(t) = p_0 t^6 + p_1 t^5 + \dots + p_5 t + p_6, \quad (1.5.11)$$

$$p_0 = k_2^2 k_{-4}^2 (2k_{-1} + k_3),$$

$$p_1 = k_2 k_{-4} (2k_2 k_5 k_{-1} + 2k_2 k_3 k_5 + k_2 k_3 k_4),$$

$$p_2 = k_2 k_{-4} (4k_2 k_5 k_{-1} + 2k_2 k_3 k_5 + k_2 k_3 k_4) -$$

$$- 4k_2 k_{-1} k_{-2} k_{-4}^2 - 2k_2 k_3 k_{-2} k_{-4}^2 - k_2 k_4 k_5 k_{-3} k_{-4},$$

$$p_3 = k_2 k_3 k_4 k_5^2 + k_2 k_3 k_4 k_5 k_{-4} - 8k_2 k_5 k_{-1} k_{-2} k_{-4}^2 - 4k_2 k_3 k_5 k_{-2} k_{-4} -$$

$$- 2k_2 k_3 k_4 k_{-2} k_{-4} - k_2 k_4 k_5^2 k_{-3} - k_2 k_4^2 k_5 k_{-3},$$

$$p_4 = k_2 k_4^2 k_5 + k_2 k_3 k_4 k_5^2 + k_3 k_{-2}^2 k_{-4}^2 + k_4 k_5 k_{-2} k_{-3} k_{-4} + 2k_{-1} k_{-2}^2 k_{-4}^2 -$$

$$- 2k_1 k_4^2 k_5^2 - 4k_2 k_5^2 k_{-1} k_{-2} - k_3 k_{-2} k_{-4} k_4 k_5 -$$

$$- 2k_2 k_3 k_4 k_5 k_{-2} - 2k_2 k_3 k_5^2 k_{-2} - k_4^2 k_5^2 k_{-3},$$

$$p_5 = 4k_5 k_{-1} k_{-2}^2 k_{-4} + 2k_3 k_5 k_{-2}^2 k_{-4} + k_3 k_4 k_{-2}^2 k_{-4} + k_4^2 k_5 k_{-2} k_{-3} +$$

$$+ k_4 k_5^2 k_{-2} k_{-3} - k_3 k_4 k_5^2 k_{-2} - k_3 k_4 k_5 k_{-2} k_{-4} - k_4^2 k_5^2 k_{-3},$$

$$p_6 = k_{-2} k_5 (2k_{-1} k_{-2} k_5 + k_3 k_4 k_{-2} + k_3 k_5 k_{-2} - k_4^2 k_5 - k_3 k_4 k_5).$$

Если  $t = 0$ , т. е.  $z = 0$ , то из (1.5.4) при  $k_6 = 0$  получаем два простых корня:  $r_1 = (0, 0, 0, 1)$  и  $r_2 = (-k_3 / (2k_{-1}), 0, 0, (2k_{-1} + k_3) / (2k_{-1}))$ . Корень  $r_1$  лежит на границе  $D$ , а  $r_2$  вне его. Для того, чтобы найти остальные шесть корней системы (1.5.4), нужно решить уравнение  $P(t) = 0$ , а затем для определения других координат применить метод, описанный в [9].

Обсудим сначала вопрос о числе положительных корней системы (1.5.4). Для этого используем теоремы Декарта и Бюдана—Фурье [258] (формулировки даны в Приложении 1). Можно показать, что корню  $t$  уравнения  $P(t) = 0$  соответствует положительное решение системы (1.5.4) тогда, когда  $t \geq t_0$ , где  $t_0$  — положительный корень уравнения

$$Q(t) = k_2 k_{-4} t^3 + k_2 k_5 t^2 - k_{-2} k_{-4} t - k_{-2} k_5 = 0, \quad (1.5.12)$$

которое имеет один положительный корень  $t_0 = (k_{-2} / k_2)^{1/2}$ . Уравнение (1.5.12) можно получить, рассматривая систему (1.5.4) при  $k_6 = 0$ . Значит

число положительных решений (1.5.4) с учетом их кратностей равно числу нулей многочлена  $P(t)$ , лежащих правее  $t_0$ . Легко показать, что  $P(t_0) < 0$ . Следовательно,  $P(t)$  имеет на интервале  $(t_0, \infty)$  нечетное число корней, не больше трех, так как в ряду чисел  $P(t_0), P'(t_0), \dots, P^{(6)}(t_0)$  не более трех перемен знака.

Покажем сначала, что при  $k_{-3} = 0$  система (1.5.4) имеет не более одного положительного корня. Вычисляя производные в точке  $t_0$  (их выражения даны в Приложении 1), легко видеть, что если  $P'(t_0) > 0$ , то и  $P''(t_0) > 0$ , так как  $P''(t_0) > k_4 k_5 P'(t_0)$ . Поэтому в ряду  $P(t_0)$  и его производных всего одна переменна знака.

Теперь покажем, что уравнение  $P(t) = 0$  может иметь три различных положительных корня на интервале  $(t_0, \infty)$ . Пусть  $k_{-1} = k_{-2} = k_{-4} = 0$ , тогда  $t_0 = 0$  и  $P(t) = tR(t)$ , где

$$R(t) = k_2^2 k_3 (k_4 + k_5) t^3 + k_2 k_4 (k_3 k_5 - k_5 k_{-3} - k_4 k_{-3}) t^2 + k_4 k_5 (k_2 k_3 + k_2 k_4 - 2k_1 k_4 - k_4 k_{-3}) t - k_4^2 k_5 k_{-3}. \quad (1.5.13)$$

Решению  $t = 0$  соответствуют граничные корни  $(0, 0, 0, 1)$  и  $(0, 1, 0, 0)$ . Многочлен (1.5.13) имеет три положительных корня, когда в ряду его коэффициентов три переменны знака и все корни действительны. Необходимые и достаточные условия наличия у многочлена  $R(t)$  трех различных положительных корней примут вид

$$\begin{aligned} k_2 k_5 - k_5 k_{-3} - k_4 k_{-3} &< 0, \\ k_2 k_4 - 2k_1 k_4 + k_2 k_3 - k_4 k_{-3} &> 0, \\ d_1^2 - 3d_0 d_2 &> 0, \\ d_1^2 d_2^2 + 18d_0 d_1 d_2 d_3 - 4d_0 d_2^3 - 27d_0^2 d_3^2 - 4d_1^3 d_3 &> 0, \end{aligned} \quad (1.5.14)$$

где  $d_i$  — коэффициенты многочлена  $R(t)$  при степенях  $t^i$ . Некоторые решения системы неравенств (1.5.14) можно найти следующим образом. Рассмотрим уравнения

$$d_1 = -d_2, \quad d_0 = -d_3, \quad d_1 = -\alpha d_0, \quad \alpha \geq 4. \quad (1.5.15)$$

Тогда каждое решение системы (1.5.15) удовлетворяет (1.5.14). В частности можно взять  $k_1 = 0,444$ ,  $k_2 = 3,91$ ,  $k_3 = 1$ ,  $k_4 = 25$ ,  $k_5 = 1$ ,  $k_{-3} = 0,636$ . В этом случае  $R(t)$  имеет три положительных решения:

$$\begin{aligned} x_1 = 0,0112, \quad y_1 = 0,5177, \quad z_1 = 0,1922, \\ x_2 = 0,0297, \quad y_2 = 0,1118, \quad z_2 = 0,1431, \\ x_3 = 0,0332, \quad y_3 = 0,0426, \quad z_3 = 0,0951. \end{aligned} \quad (1.5.16)$$

Кроме того, система (1.5.4) имеет еще граничные решения  $x = y = z = 0$ ,  $u = 1$  кратности 2 и  $x = z = u = 0$ ,  $y = 1$ . При  $k_{-i}, k_6 > 0$ , вообще говоря, последние корни могут дать внутри  $D$  еще два решения.

Таким образом, данный пример показывает, что обратимость стадии выделения продукта может явиться причиной появления множественности

стационарных состояний. Так, в рассмотренном случае при  $k_{-3} = 0$  внутреннее стационарное состояние всегда одно, а при  $k_{-3} \neq 0$  возможны три таких состояния.

Отдельно рассмотрим случай  $k_3 = k_{-3} = 0$  (отсутствует стадия 3) в схеме (1.5.3)). Покажем, что система (1.5.4) имеет единственное положительное решение. Специфика (1.5.4) в данном случае состоит в том, что первые три уравнения являются однородными по переменным  $x, y, z, u$ . Поэтому для анализа числа положительных решений достаточно рассмотреть только эти уравнения, положив, например,  $u = 1$ . Тогда вместо (1.5.4) рассмотрим систему

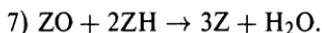
$$\begin{aligned} (2k_1 - k_2)z^2 - 2k_{-1}x^2 + k_{-2}y^2 - k_6 &= 0, \\ k_2z^2 - k_{-2}y^2 - k_5y - k_6 &= 0, \\ k_4xy - k_{-4}z - k_5y - 2k_6 &= 0. \end{aligned} \quad (1.5.17)$$

Выражая  $z$  из третьего уравнения системы (1.5.17) через  $x, y$  и подставляя его в первые два, легко показать, что полученные уравнения задают в положительной четверти плоскости две монотонные кривые — возрастающую и убывающую. Значит, их пересечение единственно, а потому система (1.5.17) имеет не более одного положительного решения.

Проанализируем два частных механизма, обсуждаемых в литературе [259]: стадии 1)–5) из (1.5.3); стадии 1)–4) и 6) из (1.5.3).

Единственность внутреннего стационарного состояния кинетической модели, отвечающей первому механизму, показана выше в несколько более общем случае. Справедливость этого вывода для второго механизма показана в пункте 1.4.1.

Наряду со стадиями 1)–6) введем в рассмотрение еще одну



Совокупность стадий 1)–7) является в рамках нынешних представлений достаточно полным механизмом каталитического окисления водорода. Стадии 1)–3) и 7) составляют один из возможных частных механизмов. И для него можно показать, что при  $k_{-3} = 0$ , несмотря на значительную нелинейность схемы, существует не более одного положительного стационарного состояния. Их множественность обеспечивается лишь обратимостью стадии 3). Аналогична роль этой обратимости и в более общей ситуации 1)–7). Для простоты рассмотрим случай необратимых стадий 1)–7). Ему соответствует система уравнений

$$\begin{aligned} 2k_1z^2 - k_4xy - k_3x + k_7xy^2 &= 0, \\ 2k_2z^2 - k_4xy - k_5yu - 2k_7xy^2 &= 0, \\ k_4xy - k_5yu - 2k_6u^2 &= 0, \\ x + y + z + u &= 1. \end{aligned} \quad (1.5.18)$$

Складывая третье уравнение с первым и вторым, а затем вычитая из первого второе, деленное на 2, получим

$$(2k_1 - k_2)z^2 - k_3x - k_6u^2 = 0.$$

Значит система (1.5.18) не имеет положительных корней при  $2k_1 \leq k_2$ . При  $2k_1 > k_2$  кроме граничного решения  $x = z = u = 0$ ,  $y = 1$  может существовать положительное решение. Легко получить

$$\begin{aligned} x &= \frac{u(k_5y + 2k_6u)}{k_4y}, \\ z^2 &= \frac{u(k_5y + 2k_6u)(k_7y^2 + k_4y + k_3)}{2k_1k_4y}, \\ u &= \frac{k_5y k_7(2k_1 - k_2)y^2 + k_4(2k_1 - k_2)y - k_2k_3}{2k_6 k_7(k_2 - 2k_1)y^2 + k_4(k_2 - k_1)y + k_2k_3}. \end{aligned} \quad (1.5.19)$$

Функции  $x, z, u$  переменной  $y$  в (1.5.19) являются монотонно возрастающими в интересующей нас области параметров (существование положительных решений  $x, z, u$ ). С другой стороны, функция  $z = 1 - x - y - u$  убывает. Следовательно, система (1.5.18) имеет не более одного положительного решения.

Таким образом, во всех рассмотренных случаях источник множественности стационарных состояний есть обратимость стадии 3) — стадии образования продукта реакции (воды). Эта множественность, в свою очередь, может стать причиной сложного динамического поведения реакции. Обратимость, следовательно, предстает естественной «обратной связью» в данной сложной схеме превращений.

Рассмотренные выше примеры показывают, что для анализа числа возможных решений иногда не обязательно проделывать всю описанную процедуру исключения. Для этого бывает достаточно некоторых косвенных соображений, например, установления монотонности зависимостей типа (1.4.11) или (1.4.12). Однако, если возможна множественность стационарных состояний, то для их численного определения и тем более для параметрического анализа решений уже может оказаться эффективным построение результирующего многочлена одной переменной. Для случая системы трех уравнений, как показано здесь, его удастся выписать «вручную» без использования ЭВМ. Привлекательность данного подхода состоит в том, что для полученного результирующего многочлена с буквенными коэффициентами иногда удастся провести и некоторое качественное исследование. Например, здесь выявлена специальная роль обратимости стадий образования воды в возникновении множественности стационарных состояний.

## 1.6. Кинетический полином

Как правило, при определении стационарных состояний уравнения химической кинетики

$$\sum_s \gamma_s w_s(x) = 0, \quad L(x) = L_0,$$

где  $\gamma_s$  — стехиометрический вектор  $s$ -ой стадии,  $w_s$  — скорость  $s$ -ой стадии,  $x$  — вектор концентраций,  $L(x)$  — линейные законы сохранения,  $L_0$  — вектор соответствующих величин балансов, решаются относительно концентраций  $x$ . Однако в эксперименте чаще всего измеряют не  $x$ , а скорость реакции  $W$ . Поэтому в работах [263, 264, 440] было предложено уравнения стационарности решать относительно  $W$ . Получающийся при этом полином (для закона действия масс) был назван *кинетическим полиномом*<sup>16)</sup>.

Как показано в [434], для одномаршрутного линейного механизма стационарная скорость реакции  $W$  может быть представлена в виде

$$W = \frac{\prod_{i=1}^n b_i - \prod_{i=1}^n b_{-i}}{\sum_x B_x}, \quad (1.6.1)$$

где  $b_i, b_{-i}$  — соответственно веса прямой и обратной реакции (их скорость при единичных концентрациях промежуточных веществ),  $B_x$  — вес каркаса (определение см. в [436]), т. е. произведение весов дуг, его образующих. Числитель (1.6.1) соответствует кинетическому уравнению брутто-реакции, как если бы она была стадией, для которой справедлив закон действия масс (детальнее см. об этом [436]).

Из уравнения (1.6.1) следует, что при  $W = 0$  (равновесие)

$$\prod_{i=1}^n b_i = \prod_{i=1}^n b_{-i} = \prod_{i=1}^n k_i f_i(\vec{c}) = \prod_{i=1}^n k_{-i} f_{-i}(\vec{c}), \quad (1.6.2)$$

$$K_p = \frac{f_{-}(\vec{c})}{f_{+}(\vec{c})},$$

где  $k_i, k_{-i}$  — константы скорости  $i$ -й реакции, прямой и обратной соответственно;  $K_p$  — константа равновесия брутто-реакции;  $f_{+}(\vec{c}), f_{-}(\vec{c})$  — кинетические зависимости, соответствующие брутто-реакции (прямой и обратной соответственно) в предположении, что она элементарна;  $\vec{c}, \vec{c}$  — вектора концентраций исходных веществ и продуктов соответственно.

Запись скорости реакции  $W$  в виде (1.6.1) является структурированной формой представления уравнений стационарной кинетики. Она позволяет непосредственно («со скоростью ручки») записывать решение стационарного кинетического уравнения на основе детального механизма. Однако основное преимущество таких форм — не столько компактность записи, сколько возможность получения на их основе следствий, имеющих физико-химический смысл [436, 440].

<sup>16)</sup> Впервые соображения о возможности записи кинетического полинома были высказаны Г. С. Яблонским [440]. Дальнейшее развитие этой новой концепции, а также ее математического обоснования даны в [30, 104, 261–264].

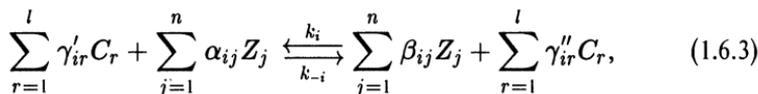
Аналогичные структурированные формы для нелинейных механизмов в литературе до появления работ [263, 264, 440] отсутствовали. По-видимому, в качестве основного препятствия всегда ощущалась невозможность решить в явном виде систему нелинейных уравнений квазистационарности. Однако всегда есть возможность применить к этой системе уравнений тот или иной метод исключения переменных и свести ее к одному полиному от одной переменной, например, к полиному от стационарной скорости реакции  $W$ . Коэффициенты этого полинома, в свою очередь, будут полиномами от констант скоростей реакции ( $k_i, k_{-i}$ ) и концентраций наблюдаемых веществ ( $\vec{c}, \overleftarrow{c}$ ).

На принципиальную возможность сведения системы алгебраических уравнений к одному полиному всегда указывается в курсах высшей алгебры (см., например, [258]). В теории исключения [129] такое сведение и представляет собой решение системы. Выше процедура исключения использовалась для поиска всех стационарных решений уравнений стационарности. Здесь же эта общая идея будет использована для новой формы записи этих уравнений относительно  $W$ .

Полином от стационарной скорости реакции будем называть кинетическим полиномом (КП). В настоящей работе будет проведено исследование свойств КП для нелинейного одномаршрутного механизма каталитической реакции с одним типом активных центров. Сразу же оговорим, что этот полином, так же, как и стационарное кинетическое уравнение для линейного одномаршрутного механизма, должен выдерживать «проверку равновесием», т. е. при  $W = 0$  должно получаться соотношение (1.6.2). Указанному свойству должна соответствовать структурная особенность КП, а именно, вид его младшего коэффициента.

### 1.6.1. КП для одномаршрутного нелинейного механизма

Рассмотрим механизм



где  $Z_j, C_r$  — соответственно  $j$ -е промежуточное и  $r$ -е наблюдаемое вещество с концентрациями  $z_j$  и  $c_r$ ;  $\alpha_{ij}, \beta_{ij}, \gamma'_{ir}, \gamma''_{ir}$  — соответственно стехиометрические коэффициенты  $j$ -го промежуточного и  $r$ -го наблюдаемого вещества в  $i$ -й стадии в прямом и обратном направлении;  $k_i, k_{-i}$  — константы скорости  $i$ -й стадии в прямом и обратном направлении. Веса реакций:

$$b_i = k_i \prod_{r=1}^l c_r^{\gamma'_{ir}}, \quad b_{-i} = k_{-i} \prod_{r=1}^l c_r^{\gamma''_{ir}}.$$

Пусть стехиометрические коэффициенты  $\alpha_{ij}, \beta_{ij}$  удовлетворяют ограничениям:

$$\sum_{j=1}^n (\alpha_{ij} - \beta_{ij}) = 0, \quad i = 1, \dots, n, \quad (1.6.4)$$

т. е. общее число молекул промежуточных веществ в каждой стадии не меняется<sup>17)</sup>. Кроме того, будем рассматривать механизмы только с одним типом активных центров для реакций на поверхности катализатора. Система уравнений квазистационарности для механизма (1.6.3) в форме теории стационарных реакций [378] имеет вид:

$$b_1 \prod_{j=1}^n z_j^{\alpha_{1j}} - b_{-1} \prod_{j=1}^n z_j^{\beta_{1j}} = \nu_1 W, \quad (1)$$

$$b_2 \prod_{j=1}^n z_j^{\alpha_{2j}} - b_{-2} \prod_{j=1}^n z_j^{\beta_{2j}} = \nu_2 W, \quad (2)$$

$$\dots \dots \dots$$

$$b_n \prod_{j=1}^n z_j^{\alpha_{nj}} - b_{-n} \prod_{j=1}^n z_j^{\beta_{nj}} = \nu_n W, \quad (n) \quad (1.6.5)$$

$$\sum_{j=1}^n z_j = E, \quad (n+1)$$

где  $\nu_i$  — стехиометрическое число  $i$ -й стадии, набор  $\nu_i$  здесь можно выбрать произвольно, лишь бы при сложении стадий, умноженных на них, получилось брутто-уравнение, не содержащее промежуточных веществ;  $W$  — стационарная скорость реакции по маршруту для выбранного набора  $\nu_i$ ;  $E$  — общее число активных центров на единице поверхности.

Разобьем систему (1.6.5) на уравнение (1) и подсистему (2)–(n+1). Предположим, что для фиксированного  $W$  подсистема имеет конечное число решений  $(z_{1(r)}(W), \dots, z_{n(r)}(W))$ ,  $r = 1, \dots, M$  (решения берутся со своими кратностями). Для дальнейшего анализа нам потребуется функция:

$$R(W) = \prod_{r=1}^M \left( b_1 \prod_{j=1}^n z_{j(r)}^{\alpha_{1j}}(W) - b_{-1} \prod_{j=1}^n z_{j(r)}^{\beta_{1j}}(W) - \nu_1 W \right). \quad (1.6.6)$$

По терминологии А. К. Циха [429],  $R(W)$  есть результат уравнения (1) относительно подсистемы (2)–(n+1). Результат  $R(W) = 0$  для тех и только тех  $W$ , которые являются решениями системы (1.6.5). Для системы алгебраических уравнений результат является рациональной функцией (т. е. отношением двух многочленов или многочленом) [129]. Так как нас интересуют нули результата, то будем рассматривать числитель:

$$R(W) \sim \Phi(W) = (B_L W^L + \dots + B_1 W + B_0) W^\xi, \quad (1.6.7)$$

<sup>17)</sup> Ограничения (1.6.4) соответствует механизмам (1.6.3), где в каждое промежуточное вещество входит одинаковое число активных частиц. Наиболее распространен случай, когда это число 1.

где  $L, \xi$  — неотрицательные целые числа. Значения  $W$ , удовлетворяющие  $\Phi(W) = 0$ , соответствуют решениям системы (1.6.5). Эти решения могут быть внутренними, граничными, неизолированными, нефизическими. Внутреннее стационарное состояние — такое, что все  $z_j > 0$ . Граничные стационарные состояния имеют место, если для некоторых  $j$   $z_j = 0$ . Они могут быть изолированными и неизолированными ( $z_j = 0, \sum_{l=1}^{l_k} z_l = E, l_k \geq 2$ ). Нефизические решения — это те, у которых хотя бы одна координата находится вне физической области ( $z_j \geq 0, \sum_{j=1}^n z_j = E$ ). Все эти случаи могут иметь место для подсистемы (2)– $(n+1)$  при  $W = 0$ . Если подсистема имеет граничное решение и оно не является изолированным, то такое решение принадлежит общему граничному решению (1.6.5)<sup>18)</sup> и в уравнении относительно  $W$ , получаем исключением  $z_j$  из (1.6.5), возникает множитель  $W^\xi$ . Он возникает и при наличии у системы (1.6.5) изолированных граничных стационарных состояний.

Функция  $\Phi(W)$  представляет собой кинетический полином (КП). Его коэффициенты  $B_0, \dots, B_L$  можно записать в виде полиномов от  $b_i, b_{-i}$ . При  $\xi = 0$  очевидно выполняется:

$$B_0 \sim \psi = \prod_{r=1}^{M_{\text{вн}}} \left( b_1 \prod_{j=1}^n z_{j(r)}^{\alpha_{1j}}(0) - b_{-1} \prod_{j=1}^n z_{j(r)}^{\beta_{1j}}(0) \right), \quad (1.6.8)$$

где  $M_{\text{вн}}$  — число внутренних решений подсистемы. При  $\xi \neq 0$  (1.6.8) не так очевидно, однако представляется вполне вероятным, что при нашем предположении о конечности числа корней подсистемы всегда  $\xi = 0$ , т. е. нет граничных решений. Выражение для  $\psi$  можно записать в виде

$$\psi = b_{-1}^{M_{\text{вн}}} \prod_{r=1}^{M_{\text{вн}}} \prod_{j=1}^n z_{j(r)}^{\beta_{1j}}(0) \psi'. \quad (1.6.9)$$

Покажем, что

$$\psi' = \prod_{r=1}^{M_{\text{вн}}} \left( \frac{b_1}{b_{-1}} \prod_{j=1}^n z_{j(r)}^{\alpha_{1j} - \beta_{1j}}(0) - 1 \right) \sim \left( \prod_{i=1}^n \left( \frac{b_i}{b_{-i}} \right)^{\nu_i} - 1 \right). \quad (1.6.10)$$

Среди решений нелинейной подсистемы (2)– $(n+1)$  системы (1.6.5) при  $W = 0$ , соответствующей равновесию стадий  $2, \dots, n$  существует, как известно, [179, 436], лишь только одно внутреннее физическое решение (равновесие единственно). Однако, поскольку подсистема нелинейна, она имеет несколько решений и среди них могут быть нефизические, в том числе, и комплексные.

<sup>18)</sup> Если  $z_j$  (см. определение неизолированного решения) входят в оба слагаемых левой части (1.6.5), то утверждение очевидно; если входят только в одно слагаемое, то достаточно положить какое-либо  $z_l = 0$ ; если  $z_j$  не входит в левую часть (1.6.5), то имеем одно уравнение с числом неизвестных  $\geq 2$ , всегда имеющее решение.

Для того, чтобы найти выражение для внутренних решений подсистемы, представим  $z_j(0)$  в комплексной форме:  $z_j(0) = \rho_j e^{J\varphi_j}$ , где  $J^2 = -1$ . Тогда подсистему при  $W = 0$  можно записать в виде:

$$\left\{ \begin{array}{l} \prod_{j=1}^{n-1} \rho_j^{\alpha_{2j}-\beta_{2j}} = \frac{b_{-2}}{b_2} p_n^{\beta_{2n}-\alpha_{2n}}, \\ \dots\dots\dots \\ \prod_{j=1}^{n-1} \rho_j^{\alpha_{nj}-\beta_{nj}} = \frac{b_{-n}}{b_n} p_n^{\beta_{nn}-\alpha_{nn}}, \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{j=1}^{n-1} (\alpha_{2j} - \beta_{2j}) \varphi_j = (\beta_{2n} - \alpha_{2n}) \varphi_n + 2\pi m_2, \\ \dots\dots\dots \\ \sum_{j=1}^{n-1} (\alpha_{nj} - \beta_{nj}) \varphi_j = (\beta_{nn} - \alpha_{nn}) \varphi_n + 2\pi m_n, \end{array} \right. \quad (2) \quad (1.6.11)$$

$$\sum_{j=1}^{n-1} \rho_j \cos \varphi_j = E, \quad (3)$$

$$\sum_{j=1}^{n-1} \rho_j \sin \varphi_j = 0. \quad (4)$$

Здесь  $m_j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$  ( $m_j$  должны выбираться так, чтобы получались все возможные решения  $(z_1(0), \dots, z_n(0))$ ). После логарифмирования (1) получаем:

$$\log \rho_i = \frac{1}{\Delta_1} \sum_{j=2}^n A_{ji} \left( \log \frac{b_{-j}}{b_j} + (\beta_{jn} - \alpha_{jn}) \log \rho_n \right), \quad (1.6.12)$$

где

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} (\alpha_{21} - \beta_{21}) & \dots & (\alpha_{2,n-1} - \beta_{2,n-1}) \\ \dots\dots\dots \\ (\alpha_{n1} - \beta_{n1}) & \dots & (\alpha_{n,n-1} - \beta_{n,n-1}) \end{vmatrix},$$

а  $A_{ji}$  — алгебраические дополнения к элементам  $\Delta_1$ <sup>19)</sup> с соответствующими индексами. Выражение (1.6.12) преобразуются следующим образом

$$\log \rho_i = \frac{1}{\Delta_1} \left( \sum_{j=2}^n A_{ji} \log \frac{b_{-j}}{b_j} + \log \rho_n \sum_{j=2}^n A_{ji} (\beta_{jn} - \alpha_{jn}) \right). \quad (1.6.13)$$

<sup>19)</sup> Если  $\Delta_1 = 0$ , что возможно, например, при наличии «буферных» стадий, можно выбрать другую подсистему. Все  $\Delta_i$  не могут быть равны 0, так как для рассматриваемого случая ранг стехиометрической матрицы  $n - 1$ .

Из условий (1.6.4) получаем:

$$\sum_{j=2}^n A_{ji}(\beta_{jn} - \alpha_{jn}) =$$

$$= \begin{vmatrix} (\alpha_{21} - \beta_{21}) & \dots & \sum_{l=1}^{n-1} (\alpha_{2l} - \beta_{2l}) & \dots & (\alpha_{2,n-1} - \beta_{2,n-1}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ (\alpha_{n1} - \beta_{n1}) & \dots & \sum_{l=1}^{n-1} (\alpha_{nl} - \beta_{nl}) & \dots & (\alpha_{n,n-1} - \beta_{n,n-1}) \end{vmatrix}.$$

Последний определитель получается из  $\Delta_1$  заменой  $i$ -го столбца суммой всех столбцов  $\Delta_1$  и по известному свойству определителей равен  $\Delta_1$ . Тогда

$$\rho_i = \rho_n \prod_{j=2}^n \left( \frac{b_{-j}}{b_j} \right)^{A_{ji}/\Delta_1}. \quad (1.6.14)$$

Аналогично из уравнения (2) системы (1.6.11) имеем

$$\varphi_i = \varphi_n + \frac{2\pi}{\Delta_1} \prod_{j=2}^n m_j A_{ji}. \quad (1.6.15)$$

Из (1.6.14), (1.6.15) для  $i = 1, 2, \dots, n-1$  можно получить

$$z_i(0) = z_n(0) \left( \prod_{j=2}^n \left( \frac{b_{-j}}{b_j} \right)^{A_{ji}/\Delta_1} \right) \exp \left\{ 2\pi J \sum_{j=2}^n \frac{m_j A_{ji}}{\Delta_1} \right\}. \quad (1.6.16)$$

После подстановки (1.6.16) в (1.6.10) получаем:

$$\psi' = \prod_{\{m\}} \left( \frac{b_1}{b_{-1}} \left( \frac{b_{-2}}{b_2} \right)^{(A_{21}(\alpha_{11} - \beta_{11}) + \dots + A_{2,n-1}(\alpha_{1,n-1} - \beta_{1,n-1}))/\Delta_1} \right) \times$$

$$\times \dots \left( \frac{b_{-n}}{b_n} \right)^{(A_{n1}(\alpha_{11} - \beta_{11}) + \dots + A_{n,n-1}(\alpha_{1,n-1} - \beta_{1,n-1}))/\Delta_1} \times$$

$$\times \exp \left\{ 2\pi J \frac{(m_2 A_{21} + \dots + m_n A_{n1})(\alpha_{11} - \beta_{11})}{\Delta_1} + \dots \right.$$

$$\left. \dots + \frac{(m_2 A_{2,n-1} + \dots + m_n A_{n,n-1})(\alpha_{1,n-1} - \beta_{1,n-1})}{\Delta_1} \right\} - 1) =$$

$$= \prod_{\{m\}} \left( \frac{b_1}{b_{-1}} \left( \frac{b_{-2}}{b_2} \right)^{\Delta_2/\Delta_1} \dots \left( \frac{b_{-n}}{b_n} \right)^{\Delta_n/\Delta_1} \right) \times$$

$$\times \exp \left\{ \frac{2\pi J(m_2\Delta_2 + \dots + m_n\Delta_n)}{\Delta_1} \right\} - 1 \Big), \quad (1.6.17)$$

где  $\prod_{\{m\}}$  — произведение по наборам чисел  $\{m\}$ ;  $\Delta_i$ ,  $i = 2, \dots, n$  — определители, получающиеся из  $\Delta_1$  путем замены строки с индексом  $i$  на строку  $((\alpha_{11} - \beta_{11}), \dots, (\alpha_{1,n-1} - \beta_{1,n-1}))$ . Рассмотрим сумму

$$S = \Delta_1(\alpha_{1j} - \beta_{1j}) - \Delta_2(\alpha_{2j} - \beta_{2j}) - \dots - \Delta_n(\alpha_{nj} - \beta_{nj}). \quad (1.6.18)$$

С другой стороны,

$$S = \begin{vmatrix} (\alpha_{1j} - \beta_{1j}) & (\alpha_{11} - \beta_{11}) & \dots & (\alpha_{1,n-1} - \beta_{1,n-1}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ (\alpha_{nj} - \beta_{nj}) & (\alpha_{n1} - \beta_{n1}) & \dots & (\alpha_{n,n-1} - \beta_{n,n-1}) \end{vmatrix}. \quad (1.6.19)$$

Действительно, раскладывая (1.6.19) по элементам первого столбца, получаем, что для четных строк миноры этих элементов получаются из  $\Delta_2, \dots, \Delta_n$  четным числом перестановок строк, а для нечетных (начиная с третьей) — нечетным. Тогда алгебраические дополнения к элементам первого столбца будут  $\Delta_1, -\Delta_2, \dots, -\Delta_n$ . Однако определитель (1.6.19) равен 0, так как при  $j \neq n$  (1.6.17) содержит одинаковые столбцы, а при  $j = n$  является определителем  $n$ -го порядка матрицы ранга  $n-1$ . Следовательно,  $S \equiv 0$  и  $\Delta_1, -\Delta_2, \dots, -\Delta_n$  с точностью до целочисленного множителя можно рассматривать как стехиометрические числа соответствующих стадий и исходного механизма. В выражении (1.6.17)  $\Delta_i$  входят деленными на  $\Delta_1$ . После сокращения  $(m_2\Delta_2 + \dots + m_n\Delta_n)/\Delta_1$  в (1.6.17) на наибольший общий делитель получим:

$$-\frac{m_2\Delta_2 + \dots + m_n\Delta_n}{\Delta_1} \equiv \frac{m_2\nu_2 + \dots + m_n\nu_n}{\nu_1}. \quad (1.6.20)$$

Величина  $\nu_1$  определяет размерность минимального набора чисел  $\{m\}$ . В соответствии (1.6.20) запишем (1.6.17) в виде:

$$\psi' = \prod_{\{m\}} \left( \frac{b_1}{b_{-1}} \left( \frac{b_2}{b_{-2}} \right)^{\nu_2/\nu_1} \dots \left( \frac{b_n}{b_{-n}} \right)^{\nu_n\nu_1} \times \right. \\ \left. \times \exp \left\{ -\frac{2\pi J(m_2\nu_2 + \dots + m_n\nu_n)}{\nu_1} \right\} - 1 \right). \quad (1.6.21)$$

Набор чисел  $\{m\}$  должен содержать некоторый минимальный набор, который дает различные значения

$$\exp \left\{ -2\pi J \sum_{i=2}^n \frac{m_i\nu_i}{\nu_1} \right\}.$$

Пусть  $\nu_1 > 0$ . Тогда, выбирая такие  $\{m\}$ , что  $-\sum m_i\nu_i = \nu_1 - l$ ,  $l = 1, \dots, \nu_1$ , получим

$$\psi' \sim \prod_{l=0}^{\nu_1-1} \left( \frac{b_1}{b_{-1}} \left( \frac{b_2}{b_{-2}} \right)^{\nu_2/\nu_1} \dots \left( \frac{b_n}{b_{-n}} \right)^{\nu_n\nu_1} \exp \left\{ \frac{2\pi J l}{\nu_1} \right\} - 1 \right) \equiv$$

$$\equiv (-1)^{\nu_1-1} \left( \prod_{i=1}^n \left( \frac{b_i}{b_{-i}} \right)^{\nu_i} - 1 \right). \quad (1.6.22)$$

Тождество в (1.6.1) вытекает из того, что выражение

$$\frac{b_1}{b_{-1}} \left( \frac{b_2}{b_{-2}} \right)^{\nu_2/\nu_1} \dots \left( \frac{b_n}{b_{-n}} \right)^{\nu_n/\nu_1} \exp \left\{ \frac{2\pi J l}{\nu_1} \right\}$$

является корнем уравнения

$$\left( \frac{b_1}{b_{-1}} \right)^{\nu_1} \left( \frac{b_2}{b_{-2}} \right)^{\nu_2} \dots \left( \frac{b_n}{b_{-n}} \right)^{\nu_n} = 1.$$

Таким образом, справедливость соотношения (1.6.10) доказана.

Из (1.6.8), (1.6.9) следует, что

$$B_0 \sim \psi'' = \prod_{i=1}^n b_i^{\nu_i} - \prod_{i=1}^n b_{-i}^{\nu_i}.$$

В общем случае  $B_0$  можно представить в виде:

$$B_0 = B'_0 \left( \prod_{i=1}^n b_i^{\nu_i} - \prod_{i=1}^n b_{-i}^{\nu_i} \right)^p, \quad (1.6.23)$$

где  $B'_0$  — или 1, или некоторое произведение весов реакций;  $p$  — натуральное число. Как показывают примеры, выражение (1.6.23) с  $p > 1$  имеет место для механизмов со стехиометрическими коэффициентами, кратными какому-либо числу  $p \neq 1$ . В общем случае, как показано в [104],

$$p = \left| \frac{\Delta_1}{\nu_1} \right| = \dots = \left| \frac{\Delta_n}{\nu_n} \right|.$$

Обратим внимание на то, что в формулах (1.6.10), (1.6.23) стехиометрические числа не произвольны. Их совокупность — набор целых чисел, не имеющих наибольшего общего делителя, отличного от 1 (минимально-целочисленный набор). Из проведенного рассмотрения можно получить формулу для скорости реакции в предположении лимитирования какой-либо стадии и равновесности остальных стадий. Так, в случае лимитирования первой стадии механизма (1.6.3), учитывая (1.6.5) и полагая в (1.6.11)  $m_j = 0$  ( $j = 2, \dots, n$ ) получаем:

$$W = \frac{b_1}{\nu_1} \prod_{j=2}^n \left( \frac{b_{-j}}{b_j} \right)^{\sum \alpha_{ij} A_{ji}} E^{p_1} \frac{1 - \left( \frac{b_{-1}}{b_1} \right) \left( \frac{b_{-2}}{b_2} \right)^{\nu_2/\nu_1} \dots \left( \frac{b_{-n}}{b_n} \right)^{\nu_n/\nu_1}}{\left( 1 + \sum_{i=1}^{n-1} \prod_{j=2}^n \left( \frac{b_{-j}}{b_j} \right)^{A_{ji}/\Delta_i} \right)^{p_1}}, \quad (1.6.24)$$

где

$$p_1 = \sum_{i=1}^n \alpha_{1i} = \sum_{i=1}^n \beta_{1i}.$$

Формулы типа (1.6.24) можно, естественно, получить в предположении лимитирования любой стадии и равновесия остальных стадий. Эти формулы соответствуют случаю, рассмотренному Г. К. Боресковым [67] и Дз. Хориути [490].

Проведенное рассмотрение относилось к случаю, когда в каждое промежуточное вещество входит одинаковое число активных центров. Если этим ограничением не задаваться, то необходимо воспользоваться подстановкой:

$$z_j = u_j^{d_j}, \quad (1.6.25)$$

где  $d_j$  — число активных центров, входящих в  $j$ -е поверхностное вещество. Действительно, для каталитического механизма с одним типом активных центров выполняются ограничения:

$$\sum_{j=1}^n d_j(\alpha_{ij} - \beta_{ij}) = 0, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.6.26)$$

Уравнение (1.6.26) можно переписать в виде:

$$\sum_{j=1}^n (\alpha'_{ij} - \beta'_{ij}) = 0, \quad (1.6.27)$$

где  $\alpha'_{ij} = d_j \alpha_{ij}$ ,  $\beta'_{ij} = d_j \beta_{ij}$ , т. е. при замене переменных (1.6.25) приходим к случаю ограничений (1.6.4). При этом в (1.6.5) меняется вид только одного уравнения:  $(n+1)$  переходит в

$$\sum_{j=1}^n d_j u_j^{d_j} = E. \quad (n+1)'$$

Однако при доказательстве соотношения (1.6.10) уравнение  $(n+1)$  не использовалось, поэтому все проведенные рассуждения остаются в силе. Но, в отличие от случая, когда ограничения имеют вид (1.6.4), явное представление (1.6.24) в общем случае невозможно (см.  $(n+1)'$ ). Само доказательство (1.6.10) для случая (1.6.26) легко модифицируется. Формула (1.6.19) при подстановке в нее (1.6.27) примет вид

$$\begin{vmatrix} d_j(\alpha_{1j} - \beta_{1j}) & d_1(\alpha_{11} - \beta_{11}) & \dots & d_{n-1}(\alpha_{n,n-1} - \beta_{1,n-1}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ d_j(\alpha_{nj} - \beta_{nj}) & d_1(\alpha_{n1} - \beta_{n1}) & \dots & d_{n-1}(\alpha_{n,n-1} - \beta_{n,n-1}) \end{vmatrix} =$$

$$= d_j d_1 \dots d_{n-1} S \equiv 0,$$

т. е. определители  $\Delta_1, -\Delta_2, \dots, -\Delta_n$  по-прежнему пропорциональны стехиометрическим числам соответствующих стадий. Смысл этих определителей прост: они являются алгебраическими дополнениями произвольному столбцу стехиометрической матрицы.

### 1.6.2. КП, молекулярность и кратность

Сформулируем некоторые физико-химические следствия из проведенных выше построений [263, 440].

1. Нелинейная система уравнений квазистационарности, соответствующая одномаршрутному механизму (для принятых ограничений), всегда может быть сведена к полиному от стационарной скорости реакции (кинетическому полиному). Коэффициенты этого полинома — полиномы от параметров скоростей реакций. Младший коэффициент пропорционален циклической характеристике:

$$B_0 \sim \left( \prod_{i=1}^n b_i^{\nu_i} - \prod_{i=1}^n b_{-i}^{\nu_i} \right),$$

где  $b_i$ ,  $b_{-i}$  — веса реакций;  $\nu_i$  — стехиометрические числа стадий. Такой вид младшего коэффициента обеспечивает термодинамическую корректность кинетического полинома: при  $W = 0$  имеем  $B_0 = 0$ . Заметим, что  $B_0$  может в качестве множителя входить и в старшие коэффициенты КП.

2. Следует отметить, что в соотношении (1.6.23) входит набор абсолютных величин  $\nu_i$ , не имеющих общего делителя, отличного от 1. Таким образом, стехиометрические числа, входящие в  $B_0$ , образуют минимальный целочисленный набор. В литературе неоднократно подчеркивалось произвольность наборов стехиометрических чисел (см., например, [409]). Однако, набор, входящий в  $B_0$  не произволен: он обуславливается детальным механизмом и определяет кинетическое поведение вблизи равновесия. Брутто-равновесие, соответствующее этому набору стехиометрических чисел, не обязательно имеет минимально-целочисленные стехиометрические коэффициенты наблюдаемых веществ. Если подставить в (1.6.23) выражения весов реакций, получим циклическую характеристику, соответствующую этому брутто-уравнению:

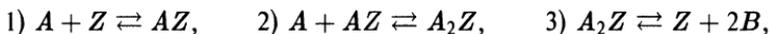
$$\psi'' = \prod_{i=1}^n k_i^{\nu_i} \prod_{r=1}^l c_r^{s'_r} - \prod_{i=1}^n k_{-i}^{\nu_i} \prod_{r=1}^l c_r^{s''_r}. \quad (1.6.28)$$

Поскольку одно и то же наблюдаемое вещество может участвовать в нескольких реакциях, то

$$s'_r = \sum_{i=1}^n \nu_i \gamma'_{ir}, \quad s''_r = \sum_{i=1}^n \nu_i \gamma''_{ir}, \quad (1.6.29)$$

где  $\gamma'_{ir}$ ,  $\gamma''_{ir}$  как правило 0, либо 1, т. е. в реакции участвует не более 1 молекулы газообразного вещества. С учетом (1.6.28) величины  $s'_r$  и  $s''_r$  в принципе, в отличие от стехиометрических чисел в (1.6.29) совершенно необязательно являются целочисленными. При сравнении полученной последовательности показателей степеней в уравнении (1.6.28) и последовательности стехиометрических чисел уравнения (1.6.23) может оказаться, что у них есть общий делитель, отличный от 1. Его, по аналогии с [431], будем называть кратностью.

Наличие кратности приводит к брутто-уравнению с кратными стехиометрическими коэффициентами. Так, для простого линейного механизма



набор  $\nu_i$  (1,1,1) дает брутто-уравнение  $2A \rightleftharpoons 2B$ , которое в отличие от уравнения  $A \rightleftharpoons B$  является физически осмысленным, а именно, соответствует циклической характеристике реакции  $B_0 = k_1 k_2 k_3 c_A^2 - k_{-1} k_{-2} k_{-3} c_B^2$ .

3. Полином (1.6.7) в предположении отсутствия граничного стационарного состояния приобретает вид:

$$\Phi(W) = B_L W^L + \dots + B_1 W + B_0 = 0.$$

Вблизи равновесия ( $W \approx 0$ ) нелинейные члены малы и скорость определяется из

$$W = -\frac{B_0}{B_1}. \quad (1.6.30)$$

Выше было установлено, что  $B_0 \sim \psi''$  ( $\psi''$  — циклическая характеристика). Тогда (1.6.30) является выражением типа (1.6.1), в которое веса стадий входят в целых степенях. Легко показывается, что при включении в рассмотрение квадратичного члена, кинетическое уравнение сохраняет вид (1.6.1) с той лишь разницей, что  $B_1$  будет включать в себя радикал [104].

Если граничные стационарные состояния отсутствуют, выполняется соотношение:

$$-\frac{1}{W} \approx \frac{B_1}{B_0} = -\sum_{i=1}^n \nu_i \sum_{m_i=1}^{M_i} (u_i(\bar{z}_{m_i}(0)) - u_{-i}\bar{z}_{m_i}(0))^{-1}, \quad (1.6.31)$$

где  $M_i$  — число решений (с их кратностями)  $i$ -й равновесной подсистемы (1.6.5), получаемой приравниванием  $W = 0$  во всех уравнениях (1)–(n), кроме  $i$ -го;  $u_i(\bar{z}_{m_i}(0))$ ,  $u_{-i}(\bar{z}_{m_i}(0))$  — значения скорости  $i$ -й стадии, соответственно в прямом и обратном направлении в решении  $\bar{z}_{m_i}(0) = (\bar{z}_{1,m_i}(0), \dots, \bar{z}_{n,m_i}(0))$   $i$ -й равновесной подсистемы.

Для линейного механизма из (1.6.31) следует, что обратная величина стационарной скорости реакции равна сумме обратных величин скоростей реакции, вычисленных в предположении лимитирования 1, 2, ...,  $n$ -й стадии и равновесности остальных стадий. Очевидно, что уравнение, описывающее кинетику вблизи равновесия, в общем случае несправедливо для области вдали от него. Однако, оно справедливо в области условий, обеспечивающих  $B_2, \dots, B_L \approx 0$ .

4. Решение КП в общем случае не может быть представлено в привычном для химиков-кинетиков явном виде:

$$W = W_+ \left( 1 - \left( \frac{1}{K_p} \cdot \frac{f_-(\vec{c})}{f_+(\vec{c})} \right)^M \right), \quad (1.6.32)$$

где  $W_+$  — скорость реакции в прямом направлении,  $M$  — молекулярность реакции [409]. Могут быть выделены лишь отдельные случаи, когда справедливо представление типа (1.6.32):

- а) окрестность вблизи равновесия (линейная и квадратичная);  
 б)  $(n - 1)$  стадия равновесна, а одна лимитирующая; все промежуточные вещества содержат одинаковое число активных центров. Именно в такой ситуации корректно приближение Хориути—Борескова [67, 409, 490].

Следует подчеркнуть, что случаи а) и б) различны. Однако вид (1.6.1) в обоих случаях один и тот же. Разница лишь в том, что в случае б) возможно появление дробных показателей в циклической характеристике.

5. Кинетический полином может, по нашему мнению, найти следующие применения:

- а) на его основе можно легко проводить анализ различных предельных случаев: лимитирование, необратимость, равновесность отдельных стадий;  
 б) использование полинома может облегчить решение обратной кинетической задачи;  
 в) применение КП представляется нам эффективным тогда, когда необходимо описать сложное кинетическое поведение (например, множественность стационарных состояний);  
 г) наконец, КП может быть использован как корректная регрессионная модель. (Известные нам регрессионные модели не выдерживают «проверку равновесием».)

Громоздкость членов КП не должна быть, на наш взгляд, препятствием к его применению, если использовать развиваемые в последнее время методы машинной аналитики [156].

В заключение покажем справедливость формулы (1.6.31)<sup>20)</sup>. Систему (1.6.5) можно представить в виде

$$w_1(\bar{z}) = \nu_1 w, \quad (1)$$

$$w_2(\bar{z}) = \nu_2 w, \quad (2)$$

$$\dots\dots\dots (1.6.33)$$

$$w_n(\bar{z}) = \nu_n w, \quad (n)$$

$$\sum_{i=1}^n d_i z_i = E, \quad (n+1)$$

где  $w_i(\bar{z}) = u_i(\bar{z}) - u_{-i}(\bar{z})$  скорость  $i$ -й стадии,  $i = 1, \dots, n$ ;  $\bar{z}$  — вектор решений системы (1.6.33); остальные обозначения прежние. Тогда формулу (1.6.6) для результата уравнения (1) в (1.6.33) относительно подсистемы (1.6.33.2)–(1.6.33.n + 1) можно записать в виде

$$R(w) = \prod_{j=1}^{M_1} (w_1(\bar{z}_{j_1}(w)) - \nu_1 w), \quad (1.6.34)$$

<sup>20)</sup> Доказательство основных соотношений (1.6.10) и (1.6.31) в данном изложении дано М. З. Лазманом [264]. Позднее с использованием более общих подходов их справедливость была показана А. М. Кытмановым [261] в несколько более общей ситуации.

где  $M_1$  — число решений подсистемы (1.6.33.2)–(1.6.33. $n + 1$ ) при фиксированном  $w$ ,  $\bar{z}_{j_1}$  — вектор решений этой подсистемы с номером  $j_1$ .

Очевидно, что для коэффициента  $B_1$  справедлива формула (в предположении отсутствия граничных стационарных состояний):

$$B_1 = \left. \frac{dR}{dw} \right|_{w=0}, \quad (1.6.35)$$

тогда

$$\frac{B_1}{B_0} = \left. \frac{d \ln R}{dw} \right|_{w=0}, \quad (1.6.36)$$

где

$$\frac{d \ln R}{dw} = \frac{1}{w_1(\bar{z}_{j_1}(w)) - \nu_1 w} \sum_{j_1=1}^{M_1} \left( \sum_{j_1=1}^n \frac{\partial w_1}{\partial z_i} \frac{dz_i}{dw} - \nu_1 \right). \quad (1.6.37)$$

По формуле производной неявной функции

$$\frac{dz_i}{dw} = \frac{1}{J_1} \sum_{k=2}^n \nu_k A_{ki}, \quad (1.6.38)$$

где дифференцирование определено в силу аналитичности функций  $w_i(z)$ ;  $J_1$  — определитель матрицы Якоби подсистемы (1.6.33.2)–(1.6.33. $n + 1$ );  $A_{ki}$  — алгебраическое дополнение к элементу матрицы Якоби с индексом  $k, i$ .

Из (1.6.36) следует

$$\frac{B_1}{B_0} = \sum_{j_1=1}^{M_1} \left( \frac{1}{w_1(\bar{z}_{j_1}(0))} \left( \sum_{i=1}^n \frac{\partial w_1}{\partial z_i} \frac{\sum_k \nu_k A_{ki}(\bar{z}_{j_1}(0))}{J_1(\bar{z}_{j_1}(0))} - \nu_1 \right) \right). \quad (1.6.39)$$

Меняя порядок суммирования в (1.6.39), получаем

$$\frac{B_1}{B_0} = -\nu_1 \sum_{j_1=1}^{M_1} w_1^{-1}(\bar{z}_{j_1}(0)) + \sum_{k=2}^n \nu_k \sum_{j_1=1}^{M_1} \frac{(-1)^k J_k(\bar{z}_{j_1}(0))}{w_1(\bar{z}_{j_1}(0)) J_1(\bar{z}_{j_1}(0))}, \quad (1.6.40)$$

где  $J_k$  — определитель матрицы Якоби, получающийся из матрицы Якоби левой части системы (1.6.33) при вычеркивании  $k$ -ой строки ( $k = 1, \dots, n$ ). Из соображений симметрии ( $B_1/B_0$  должна быть симметричной функцией решений подсистем) должно выполняться тождество

$$\sum_{j_1=1}^{M_1} \frac{(-1)^k J_k(\bar{z}_{j_1}(0))}{w_1(\bar{z}_{j_1}(0)) J_1(\bar{z}_{j_1}(0))} \equiv - \sum_{j_1=1}^{M_1} w_k^{-1}(\bar{z}_{j_k}(0)), \quad (1.6.41)$$

которое будет доказано для общего случая ниже.

С учетом (1.6.41) имеем

$$-\frac{1}{w_L} = \frac{B_1}{B_0} = - \sum_{j=1}^n \nu_j \sum_{j_1=1}^{M_1} w_j^{-1}(\bar{z}_{j_1}(0)), \quad (1.6.42)$$



что  $\bar{z}_j, \bar{z}_k$  не зависят от  $\varepsilon$  для всех  $\varepsilon \neq 0$ . Рассмотрим функцию

$$\Phi(t, \varepsilon) = (\varepsilon - t) \sum_{j=1}^{M(t)} \frac{1}{f_1(\bar{z}_j(t, \varepsilon))}, \quad (1.6.48)$$

где  $M(t)$  — число решений системы (1.6.45).

$$\Phi(0, \varepsilon) = \varepsilon \sum_{j_1=1}^{M_1} \frac{1}{f_1(\bar{z}_{j_1})}, \quad (1.6.49)$$

$$\Phi(\varepsilon, \varepsilon) = \sum_{j_k=1}^{M_k} \frac{0_{j_k}}{0_{j_1}}. \quad (1.6.50)$$

Раскроем неопределенность в (1.6.50) с помощью правила Лопиталья для  $j_k$ -го слагаемого (1.6.50)  $\Phi_{j_k}$ :

$$\Phi_{j_k} = \left( - \lim_{t \rightarrow \varepsilon} \frac{df_1}{dt} \Big|_{z=\bar{z}_{j_k}(t, \varepsilon)} \right)^{-1}, \quad (1.6.51)$$

где

$$\frac{df_1}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f_1}{\partial z_i} \cdot \frac{dz_i}{dt}, \quad (1.6.52)$$

а  $dz_i/dt$  должно быть решением системы:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial f_1}{\partial z_1} t + \frac{\partial f_k}{\partial z_1} (\varepsilon - t) \right) \frac{dz_1}{dt} + \dots + \left( \frac{\partial f_1}{\partial z_n} + \frac{\partial f_k}{\partial z_n} (\varepsilon - t) \right) \frac{dz_n}{dt} &= f_k - f_1, \\ \dots \dots \dots \\ \frac{\partial f_{k-1}}{\partial z_1} \cdot \frac{dz_1}{dt} + \dots + \frac{\partial f_{k-1}}{\partial z_n} \cdot \frac{dz_n}{dt} &= 0, \\ \frac{\partial f_{k+1}}{\partial z_1} \cdot \frac{dz_1}{dt} + \dots + \frac{\partial f_{k+1}}{\partial z_n} \cdot \frac{dz_n}{dt} &= 0, \\ \dots \dots \dots \\ \frac{\partial f_{n+1}}{\partial z_1} \cdot \frac{dz_1}{dt} + \dots + \frac{\partial f_{n+1}}{\partial z_n} \cdot \frac{dz_n}{dt} &= 0. \end{aligned} \quad (1.6.53)$$

Из системы (1.6.2)

$$\frac{dz_i}{dt} = \frac{A_{1i}(f_k - f_1)}{tJ_k + (\varepsilon - t)(-1)^k J_1}. \quad (1.6.54)$$

Формула (1.6.54) следует из разложенного главного определителя (1.6.2) по первой строке, где  $J_1, J_k$  — определители матриц Якоби, получающихся из якобиана  $(\partial f_i / \partial z_j)$  вычеркиванием соответственно 1-й и  $k$ -ой строк;

$A_{1i}$  — алгебраическое дополнение соответствующего элемента первой строки в левой части (1.6.2).

Из (1.6.52), (1.6.54) следует, что

$$\frac{df_1}{dt} = (f_k - f_1) \sum_i \frac{A_{1i} \partial f_1 / \partial z_i}{tJ_k + (\varepsilon - t)(-1)^k J_1} = \frac{(f_k - f_1)J_k}{tJ_k + (\varepsilon - t)(-1)^k J_1}. \quad (1.6.55)$$

Переходя к пределу (1.6.51), получаем:

$$\lim_{t \rightarrow \varepsilon} \frac{df_1}{dt} = \frac{(f_k(\bar{z}_{jk}) - 0)J_k(\bar{z}_{jk})}{\varepsilon J_k(\bar{z}_{jk}) + 0 \cdot (-1)^k J_1(\bar{z}_{jk})} = \frac{1}{\varepsilon} f_k(\bar{z}_{jk}), \quad (1.6.56)$$

тогда

$$\Phi(\varepsilon, \varepsilon) = -\varepsilon \sum_{jk=1}^{M_k} \frac{1}{f_k(\bar{z}_{jk})}. \quad (1.6.57)$$

По теореме Лагранжа существует такое  $t^*(\varepsilon)$ , что  $0 \leq t^*(\varepsilon) \leq \varepsilon$  и

$$\frac{1}{\varepsilon} (\Phi(\varepsilon, \varepsilon) - \Phi(0, \varepsilon)) = \frac{d\Phi}{dt} \Big|_{t=t^*(\varepsilon)}. \quad (1.6.58)$$

Вычислим  $d\Phi/dt$ :

$$\begin{aligned} \frac{d\Phi}{dt} \Big|_{t=t^*(\varepsilon)} &= \left( - \sum_{j=1}^{M(t)} \frac{1}{f_1(\bar{z}_j(t, \varepsilon))} - (\varepsilon - t) \sum_{j=1}^{M(t)} f_1^{-2}(\bar{z}_j(t, \varepsilon)) \times \right. \\ &\quad \left. \times \frac{(f_k(\bar{z}_j(t, \varepsilon)) - f_1(\bar{z}_j(t, \varepsilon)))J_k(\bar{z}_j(t, \varepsilon))}{tJ_k(\bar{z}_j(t, \varepsilon) + (\varepsilon - t)(-1)^k J_1(\bar{z}_j(t, \varepsilon)))} \right) \Big|_{t=t^*(\varepsilon)}. \end{aligned} \quad (1.6.59)$$

Перейдем в (1.6.59) к пределу по  $\varepsilon \rightarrow 0$ . Тогда, очевидно,  $t^*(\varepsilon) \rightarrow 0$ . Нетрудно показать, что асимптотика  $t^*(\varepsilon)$  при  $\varepsilon \rightarrow 0$  имеет вид  $t^* = (1/2)\varepsilon + O(\varepsilon^2)$ .

Имеем:

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \lim_{t^* \varepsilon \rightarrow 0} \frac{d\Phi}{dt} \Big|_{t=t^*(\varepsilon)} &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left( - \sum_{j=1}^{M_1} \frac{1}{f_1(\bar{z}_{j_1})} - \varepsilon \sum_{j=1}^{M_1} f_1^{-2}(\bar{z}_{j_1}) \times \right. \\ &\quad \left. \times \frac{(0 - f_1(\bar{z}_{j_1}))J_k(\bar{z}_{j_1})}{0 + \varepsilon(-1)^k J_1(\bar{z}_{j_1})} \right) = - \sum_{j=1}^{M_1} \frac{1}{f_1(\bar{z}_{j_1})} + \sum_{j=1}^{M_1} \frac{J_k(\bar{z}_{j_1})(-1)^k}{f_1(\bar{z}_{j_1})J_1(\bar{z}_{j_1})}. \end{aligned} \quad (1.6.60)$$

С другой стороны,

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} (\Phi(\varepsilon, \varepsilon) - \Phi(0, \varepsilon)) &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} \left( -\varepsilon \sum_{jk=1}^{M_k} \frac{1}{f_k(\bar{z}_{jk})} - \varepsilon \sum_{j=1}^{M_1} \frac{1}{f_1(\bar{z}_{j_1})} \right) = \\ &= - \sum_{jk=1}^{M_k} \frac{1}{f_k(\bar{z}_{jk})} - \sum_{j=1}^{M_1} \frac{1}{f_1(\bar{z}_{j_1})}. \end{aligned} \quad (1.6.61)$$

Из (1.6.58), (1.6.60), (1.6.61) получаем тождество

$$-\sum_{j_k=1}^{M_k} \frac{1}{f_k(\bar{z}_{j_k})} \equiv \sum_{j_1=1}^{M_1} \frac{(-1)^k J_k(\bar{z}_{j_1})}{f_1(\bar{z}_{j_1}) J_1(\bar{z}_{j_1})}, \quad (1.6.62)$$

которое совпадает с (1.6.41) с точностью до замены  $f$  на  $w$ . Тождество (1.6.62) связывает суммы значений обратных величин соответствующих функций при заменах их друг другом в системе уравнений с  $n$  неизвестными. Отметим, что при доказательстве (1.6.62) конкретный вид функций  $f_i$  не использовался, т. е.  $f_i$  вовсе не обязательно должны быть полиномами от  $\bar{z}$ . Конкретизируем (1.6.45), рассмотрев систему

$$w_1 w_i = 0, \quad w_2 = 0, \quad \dots, \quad w_{i-1} = 0, \quad w_{i+1} = 0, \quad \dots, \quad w_n = 0, \\ \sum_k z_k = 1, \quad (1.6.63)$$

где  $w_i$  — однородные полиномы. А. М. Кытмановым [261] показано, что система

$$w|_i = 0, \quad \sum_k z_k = 1, \quad (1.6.64)$$

где знак  $|_i$  означает отсутствие  $i$ -го уравнения, имеет единственный корень — 0. Якобиан системы (1.6.63) имеет вид

$$J = w_1 (-1)^i J_1 + w_i J_i, \quad (1.6.65)$$

где  $J_1, J_i$  — якобианы (1.6.64). Имеет место неравенство  $\deg J_i < \deg J$ . Как замечено М. З. Лазманом, для системы (1.6.63) применима формула Эйлера—Якоби (см., например, [30, с. 80]):

$$\Sigma_1 = \sum_{j_i=1}^{M_{1i}} \frac{J_i(\bar{z}_{1i}(0))}{J(\bar{z}_{1i}(0))} \equiv 0, \quad (1.6.66)$$

где  $M_{1i} = M_1 + M_i$  — число решений (1.6.63),  $M_1, M_i$  — число решений (1.6.63), где в качестве первого уравнения выступает один из множителей  $w_1$  или  $w_i$ ;  $\bar{z}(0)$  — решение (1.6.63). Сумму (1.6.66) можно переписать в виде

$$\Sigma_1 = \sum_{j_1=1}^{M_1} \frac{J_i(\bar{z}_{j_1}(0))}{w_1(\bar{z}_{j_1}(0))(-1)^i J_1(\bar{z}_{j_1}(0))} + \sum_{j_i=1}^{M_i} \frac{J_1(\bar{z}_{j_i}(0))}{w_i(\bar{z}_{j_i}(0)) J_i(\bar{z}_{j_i}(0))},$$

откуда с очевидностью следует требуемое тождество.

Приведем простой пример. Рассмотрим схему

- 1)  $2Z \rightleftharpoons 2X$ ,
- 2)  $Z \rightleftharpoons Y$ ,
- 3)  $X + Y \rightarrow 2Z$ .

Уравнения стационарности представляются

$$b_1 z^2 - b_{-1} x^2 = w, \quad b_2 z - b_{-2} y = 2w, \quad b_3 xy - b_{-3} z^2 = 2w, \\ x + y + z = 1.$$

Пусть в тождестве (1.6.41)  $k = 3$ . Равновесная подсистема 1 имеет вид ( $M_1 = 2$ ):

$$b_2 z - b_{-2} y = 0, \quad b_3 xy - b_{-3} z^2 = 0, \quad x + y + z = 1.$$

Ее решения:

$$x_{1,1} = 1, \quad y_{1,1} = 0, \quad z_{1,1} = 0; \\ x_{1,2} = \frac{b_{-2}^2 b_{-3}}{B_1}, \quad B_1 = (b_{-2} b_2 b_3 + b_2^2 b_3 + b_{-2}^2 b_{-3}), \\ y_{1,2} = \frac{b_2^2 b_3}{B_1}, \quad z_{1,2} = \frac{b_{-2} b_2 b_3}{B_1}.$$

Равновесная подсистема 3 имеет вид ( $M_3 = 2$ ):

$$b_1 z^2 - b_{-1} x^2 = 0, \quad b_2 z - b_{-2} y = 0, \quad x + y + z = 1.$$

Ее решения

$$x_{3,1} = \frac{b_{-2} \sqrt{b_1}}{B_3}, \quad B_3 = ((b_2 + b_{-2}) \sqrt{b_{-1}} + b_{-2} \sqrt{b_1}), \\ y_{3,1} = \frac{b_2 \sqrt{b_{-1}}}{B_3}, \quad z_{3,1} = \frac{b_{-2} \sqrt{b_{-1}}}{B_3}, \\ x_{3,2} = -\frac{b_{-2} \sqrt{b_1}}{B'_3}, \quad B'_3 = ((b_2 + b_{-2}) \sqrt{b_{-1}} - b_{-2} \sqrt{b_1}), \\ y_{3,2} = \frac{b_2 \sqrt{b_{-1}}}{B'_3}, \quad z_{3,2} = \frac{b_{-2} \sqrt{b_{-1}}}{B'_3}.$$

Вычислим  $J_1, J_3$ :

$$J_1 = \begin{vmatrix} 0 & -b_{-2} & b_2 \\ b_3 y & b_3 x & -2b_{-3} z \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix} = b_3(b_{-2} + b_2)y + 2b_{-2}b_{-3}z - b_2b_3x,$$

$$J_2 = \begin{vmatrix} -2b_{-1}x & 0 & 2b_1z \\ 0 & -b_{-2} & b_2 \\ 1 & 1 & 1 \end{vmatrix} = 2b_{-1}(b_2 + b_{-2})x + 2b_{-2}b_1z,$$

$$\begin{aligned}
 J_3(\bar{z}_{1,1}(0)) &= -2b_{-1}(b_2 + b_{-2}), \\
 J_1(\bar{z}_{1,1}(0)) &= -b_2b_3, \\
 w_1(\bar{z}_{1,1}(0)) &= -b_{-1}, \\
 J_3(\bar{z}_{1,2}(0)) &= 2b_{-2}^2 \frac{b_{-1}b_{-3}(b_2 + b_{-2}) + b_1b_2b_3}{B_1}, \\
 J_1(\bar{z}_{1,2}(0)) &= b_2b_3, \\
 w_1(\bar{z}_{1,2}(0)) &= b_{-2}^2 \frac{b_1b_2^2b_3^2 - b_{-1}b_{-2}^2b_{-3}^2}{B_1^2},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{J_3(\bar{z}_{1,1}(0))}{w_1(\bar{z}_{1,1}(0))J_1(\bar{z}_{1,1}(0))} + \frac{J_3(\bar{z}_{1,2}(0))}{w_1(\bar{z}_{1,2}(0))J_1(\bar{z}_{1,2}(0))} &= \\
 &= \frac{2b_1b_2b_3(b_2 + b_{-2}) + b_{-1}b_{-3}(b_2 + b_{-2})^2 + b_{-2}^2b_{-3}b_1}{b_1b_2^2b_3^2 - b_{-1}b_{-2}^2b_{-3}^2}.
 \end{aligned}$$

С другой стороны

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{w_3(\bar{z}_{3,1}(0))} + \frac{1}{w_3(\bar{z}_{3,2}(0))} &= \\
 &= \frac{((b_2 + b_{-2})\sqrt{b_{-1}} + b_{-2}\sqrt{b_1})^2}{b_{-2}b_2b_3\sqrt{b_{-1}b_1} - b_{-3}b_{-2}^2b_{-1}} - \frac{((b_2 + b_{-2})\sqrt{b_{-1}} - b_{-2}\sqrt{b_1})^2}{b_{-2}b_2b_3\sqrt{b_{-1}b_1} + b_{-1}b_{-2}^2b_{-3}} = \\
 &= \frac{2b_1b_2b_3(b_2 + b_{-2}) + b_{-1}b_{-3}(b_2 + b_{-2})^2 + b_{-2}^2b_{-3}b_1}{b_1b_2^2b_3^2 - b_{-1}b_{-2}^2b_{-3}^2}
 \end{aligned}$$

в соответствии с тождеством (1.6.41).

## 1.7. Релаксация линейных и нелинейных систем

Первой задачей в исследовании динамики протекания химических реакций как правило считается изучение ее предельных (при  $t \rightarrow \infty$ ) режимов. Для закрытых систем она решена в довольно общем случае: при  $t \rightarrow \infty$  система стремится к единственной (при фиксированных балансных соотношениях) неподвижной точке — положительной точке детального равновесия (при положительных начальных данных), которая является устойчивым «узлом» (см. раздел 1.2). Для открытых систем такого единого решения, очевидно, не существует: здесь возможна множественность стационарных состояний, автоколебания, а также и более экзотические режимы. Однако наряду с ответом на вопрос: «что будет при  $t \rightarrow \infty$ », важно знать и то, насколько быстро устанавливается предельное состояние. При анализе нестационарного поведения реакции традиционным является исследование ее релаксационных

характеристик [6, 237]<sup>21)</sup>. При этом существенно разделять линейные ( $\dot{x} = Kx$ ) и нелинейные ( $\dot{x} = f(x)$ ) системы. Для первых анализ релаксаций по существу сводится к исследованию спектра матрицы  $K$ . Для вторых ситуация, вообще говоря, сложнее. Здесь также возможен анализ «линейных» времен релаксации, т. е. собственных значений  $\lambda$  матрицы Якоби системы  $(\partial f/\partial x)$  в каком-нибудь из стационарных состояний. Однако такой подход, естественно, носит локальный характер (в линейной окрестности стационарного состояния). При исследовании динамики в большом особенно релаксационных процессов тесно связаны с бифуркациями предельных множеств рассматриваемых динамических систем. Математическая теория медленных релаксаций таких систем достаточно общего типа развита Горбанем и Чересизом [177] (см. также главу 3 в [437]).

«Линейных» времен релаксации ( $-1/(\text{Re } \lambda)$ ) для анализа нелинейных систем в большом, естественно, недостаточно. Для этого необходимо вводить другие времена, например, время первого попадания в  $\epsilon$ -окрестность предельного режима, время пребывания вне этой окрестности и время окончательного вхождения в нее. Тем не менее исследование «линейных» времен полезно при анализе малых окрестностей устойчивых стационарных состояний и точек потери устойчивости.

Интерес к исследованию релаксационных характеристик кинетических моделей каталитических реакций был стимулирован работой Темкина [385], в которой рассматривался простой механизм с независимым промежуточным веществом. В серии работ [22, 23, 196, 249, 470] рассмотрены различные модельные механизмы как линейные, так и нелинейные. К этому же направлению исследования «химических» релаксаций примыкают работы [24, 75, 95, 171, 177, 416, 422, 476, 532]. Специфика релаксационных процессов в реакторе идеального смешения на примере модельных механизмов проанализирована в [227, 422]. Особенности времен релаксации в реакции окисления СО на платине, связанные с бифуркациями стационарных состояний и начальных условий, будут изучены ниже в главе 2.

Медленное установление химического равновесия, связанное с задержками реакций вдали от равновесия (индукционные периоды), изучаются в химии еще со времен Вант-Гоффа [126]. В настоящее время интерес к медленным релаксациям был вызван рядом экспериментов [233, 269, 529], в которых было обнаружено, что для некоторых химических (в том числе, гетерогенно-каталитических) реакций концентрации реагентов могут медленно приходить к своим предельным (стационарным) значениям, хотя наблюдаемая скорость реакции может оставаться достаточно большой. М. И. Темкин полагает, что подобная ситуация обычно обуславливается не «собственными» релаксационными процессами, которые определяются непосредственно механизмом реакции, а «сторонними», вызванными причинами некинетической природы (диффузия веществ в объем катализатора, медленное изменение его структуры и др.).

<sup>21)</sup> Развернутый анализ проблемы химических релаксаций и связанных с ней математических задач дан в нашей монографии [169]. Здесь мы лишь кратко остановимся на специфике релаксаций линейных и нелинейных схем.

Однако возможны медленные релаксации и чисто кинетической природы. Эта возможность была продемонстрирована, например, в работах [95, 171], где численно исследовалась кинетическая модель окисления СО на платине, соответствующая нелинейному механизму реакции. Как показано в [177, 178], медленные релаксации кинетического происхождения связаны с наличием в системе бифуркаций (критических явлений).

### 1.7.1. Линейный каталитический цикл

Для случая линейной схемы превращений (содержащей лишь стадии типа  $X_i \rightleftharpoons X_j$ ) нестационарная кинетическая модель имеет вид

$$\dot{x} = Kx, \quad (1.7.1)$$

где  $x$  — вектор концентраций реагентов, а матрица  $K$  составлена из констант скорости стадий:  $K = (k_{ij})$ , где

$$k_{ij} \geq 0, \quad i \neq j, \quad k_{ii} + \sum_{j=1, j \neq i}^n k_{ij} = 0, \quad i = 1, \dots, n. \quad (1.7.2)$$

Применение теоремы Гершгорина [274] позволяет утверждать, что все собственные числа  $\lambda$  матрицы  $K$  лежат в левой полуплоскости в круге с радиусом  $k^* = \max_i |k_{ii}|$  и центром в точке  $(-k^*, 0)$ . Матрица  $K$  всегда имеет нулевое собственное число, отвечающее согласно (1.7.2) линейной зависимости строк (линейному закону сохранения для (1.7.1)). В данном случае задача оценки самого медленного времени релаксации  $\tau = 1/|\operatorname{Re} \lambda|$  означает оценку самого правого отличного от нуля собственного значения  $\lambda_*$ . В работах [22, 470] даны некоторые аналитические оценки  $\lambda_*$ . Здесь мы проведем параметрический анализ спектра  $\lambda(\alpha)$  и, в частности,  $\lambda_*(\alpha)$ , где варьируемый параметр  $\alpha$  — одна из констант скорости, входящая в  $K$ .

Теорема Гершгорина с очевидностью дает и верхнюю оценку на  $\lambda^* = \min_i \operatorname{Re} \lambda_i$ , а именно:  $|\lambda^*| \leq 2k^*$ , т. е. система может релаксировать не быстрее, чем  $\tau^* = 1/(2k^*)$ . Для частного случая, когда матрица  $K$  является полностью заполненной (все  $k_{ij} > 0$ ,  $i \neq j$ , т. е. идут все реакции  $X_i \rightarrow X_j$ ) и найдется такое вещество, например, с номером  $n$ , для которого  $k_{in} < k_{ij}$ ,  $i \neq j$ ,  $i, j = 1, \dots, n-1$ , теорема Гершгорина дает и нижнюю оценку спектра  $K$ :  $|\operatorname{Re} \lambda_*| \geq |k_{nn}| + \min_j \{k_{nj}\}$ . Кроме того, всегда  $|\operatorname{Im} \lambda| \leq k^*$ . Полученные неравенства позволяют оценить декремент затухания  $d$ :

$$d = \frac{|\operatorname{Re} \lambda|}{|\operatorname{Im} \lambda|} \geq \sqrt{(1+a)^2 - 1},$$

где

$$a = \min_j \left( \frac{|k_{ii}|}{Q_i} - 1 \right), \quad Q_i = \sum_{j=1, j \neq i}^{n-1} (k_{ji} - k_{jn}).$$

В общем случае, когда матрица  $\mathbf{K}$  может иметь нулевые элементы, оценки ее спектра на основе теоремы Гершгорина получить не удастся. Например, в [22, 470] некоторые неравенства на  $\lambda_*$  получены с использованием более тонкого анализа.

Мы дадим искомые оценки  $\lambda$  и, в частности,  $\lambda_*$  в некоторых конкретных случаях с использованием подхода, основанного на введении параметра  $\alpha$  и анализа соответствующих параметрических зависимостей  $\lambda(\alpha)$ .

Ограничимся рассмотрением  $n$ -стадийного одномаршрутного цикла, составленного из необратимых стадий:

$$X_1 \xrightarrow{1} X_2 \xrightarrow{2} \dots \xrightarrow{n-1} X_n \xrightarrow{n} X_1.$$

Далее положим, что все константы скорости  $k_i$  равны между собой кроме одной (без ограничения скорости можно считать, что это  $k_1$ ), т. е.  $k_i = k$ ,  $i = 2, \dots, n$ . Тогда характеристическое уравнение, отвечающее матрице  $\mathbf{K}$ , можно записать в виде

$$(k_1 + \lambda)(k + \lambda)^{n-1} - k_1 k^{n-1} = 0. \quad (1.7.3)$$

В (1.7.3) сделаем замену  $z = 1 + \lambda/k$  и обозначим  $\alpha = k_1/k$ . Тогда после отделения корня  $z = 1$  получаем

$$z^{n-1} + \alpha(z^{n-2} + \dots + 1) = 0. \quad (1.7.4)$$

(1.7.4) является уравнением с параметром  $\alpha$ , который варьируется в пределах  $0 \leq \alpha < \infty$ . Из (1.7.4) имеем

$$\alpha = -\frac{z^{n-1}}{(z^{n-2} + \dots + 1)}. \quad (1.7.5)$$

В (1.7.5)  $\alpha$  — действительное число, а  $z$ , вообще говоря, — комплексное ( $z = a + bi$ ). Следовательно равенство  $\text{Im } \alpha = 0$  задает уравнение кривой плоскости  $(a, b)$ , на которой лежат все корни (1.7.5). Для небольших значений  $n$  геометрическое место корней  $z(\alpha)$  при варьировании  $\alpha$  (а тем самым с точностью сдвига и растяжения и  $\lambda(k_1)$ ) может быть записано в явном виде:

$$\begin{aligned} n = 3: & \quad (a + 1)^2 + b^2 = 1; \\ n = 4: & \quad b^2 = \frac{1}{2} - a - a^2 \pm \sqrt{3\left(\frac{1}{6} - a\right)\left(\frac{1}{2} + a\right)}; \\ n = 5: & \quad b^6 + (1 - 2a - 3a^2)b^4 + a(3a^3 + 4a^2 + 2a - 4)b^2 + \\ & \quad + a^3(a^3 + 2a^2 + 3a + 4) = 0. \end{aligned} \quad (1.7.6)$$

Для больших  $n$  соответствующие выражения типа  $F(a, b) = 0$  могут быть получены аналогично (1.7.6), однако они становятся громоздкими. В этих случаях параметрический анализ спектра  $\mathbf{K}$  может быть осуществлен численно непосредственно из (1.7.4)<sup>22</sup>. При переходе к полярным координатам

<sup>22</sup> В расчетах принимал участие А. Н. Бочаров.

$(r, \varphi)$  на плоскости уравнение  $F(a, b) = 0$ , задающее геометрическое место собственных значений  $\lambda(k_1)$  может быть записано в явном виде:

$$r^n \sin \varphi - r \sin \varphi + \sin(n-1)\varphi = 0. \quad (1.7.7)$$

Для декремента затухания  $d$  имеет место точная оценка

$$d \geq 2\pi \operatorname{tg} \frac{\pi}{n} = d^*, \quad (1.7.8)$$

где равенство достигается при  $k_1 = k$ , т. е.  $\min_{k_1} d(k_1) = d^*$ .

При четном  $n$  уравнение (1.7.4) всегда имеет, по крайней мере, один действительный корень, которому отвечает  $b = 0$ . Для нечетных  $n$  действительные корни существуют, начиная с некоторых значений  $\alpha > 0$ . Здесь же заметим, что при  $\alpha \rightarrow \infty$  один корень  $z \rightarrow -\infty$ , а остальные стремятся к корням уравнения  $z^{n-2} + \dots + 1 = 0$ . Последние могут быть вписаны в явном виде — они отвечают  $\sqrt[n-1]{1}$  и расположены равномерно на единичной окружности:

$$z_k = \cos \frac{2\pi k}{n-1} \pm i \sin \frac{2\pi k}{n-1}, \quad k = 1, \dots, n-2.$$

При  $\alpha = 1$  корни (1.7.4) также выписываются в явном виде:

$$z_k = \cos \frac{2\pi k}{n} \pm i \sin \frac{2\pi k}{n}, \quad k = 1, \dots, n-1.$$

Геометрическое место собственных значений  $\lambda(k_1)$  для  $n = 5$  и  $k = 1$  представлено на рис. 1.6. При  $\lambda = 0$  матрица  $\mathbf{K}$  имеет одно ненулевое собственное значение  $\lambda = -1$  кратности 4, которое при малых  $\alpha > 0$  распадается на 4 комплексных корня. При дальнейшем увеличении  $\alpha$  две ветви кривой  $F(a, b) = 0$  уходят вправо от точки  $(-1, 0)$ , а две — влево. При  $\alpha \geq \bar{\alpha} \approx 0,25$  собственные числа  $\lambda_*$  начинают двигаться влево. Наибольшее значение  $\operatorname{Re} \lambda$ , отвечающая  $\bar{\alpha}$ , составляет  $\approx -0,622$ . При  $\alpha = 1$  все корни пересекают единичную окружность с центром  $(-1, 0)$ , а при  $\alpha = 2,168$  левые корни сливаются и порождают два расходящихся в разные стороны от  $-2,651$  действительных корня. При  $\alpha \rightarrow \infty$   $\lambda_* \rightarrow -1 \pm i$ , а левые  $\lambda$  стремятся — один к  $-\infty$ , другой к  $-2$ .

Проведенные расчеты и анализ (1.7.6) позволили обнаружить, что время релаксации  $\tau_* = -1/(\operatorname{Re} \lambda_*)$  вовсе не монотонно зависит от величины  $k_1$ . При росте  $k_1$  от нуля до  $\bar{\alpha}$  (все остальные  $k_i = 1$ )  $\tau_*$  растет (при  $n \geq 4$ ). Оно начинает падать (что привычно для одной реакции) лишь при  $k_1 > \bar{\alpha}$ . Ясно, что этот эффект связан со структурной особенностью (циклическостью) рассмотренной схемы превращений.

Расчеты  $\lambda(\alpha)$ , проведенные до  $n = 10$ , показывают, что эволюция спектра  $\lambda(\alpha)$  при изменении  $\alpha$  от 0 до  $\infty$  аналогична описанной выше. Численный анализ спектра  $\mathbf{K}$  для  $n = 10$  позволяет сделать вывод, что оценка  $\lambda_*(\alpha)$ ,  $\alpha \in (0, \infty)$ , близка  $\lambda_*(1)$ , которое может быть выписано в явном виде:

$$\lambda_*(1) = \cos \frac{2\pi}{n} - 1 \pm i \sin \frac{2\pi}{n}.$$

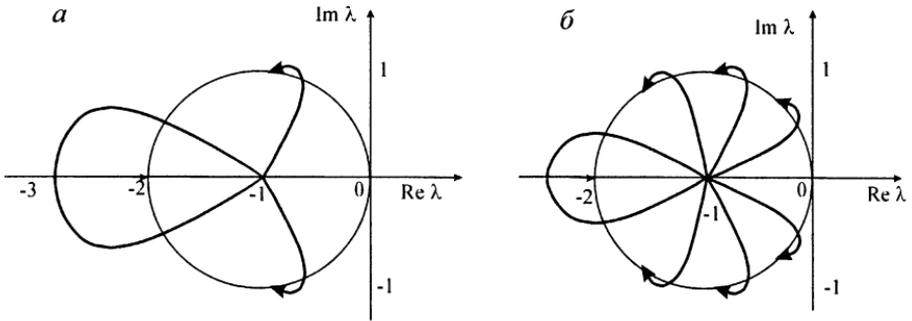


Рис. 1.6. Геометрическое место собственных значений при  $n = 5$  (а) и  $n = 10$  (б)

Значит,

$$\max_{\alpha} \operatorname{Re} \lambda_*(\alpha) \approx \operatorname{Re} \lambda_*(1) = \cos \frac{2\pi}{n} - 1.$$

Очевидно, что при достаточно больших  $n$   $\operatorname{Re} \lambda_*(1) \approx -2\pi^2/n^2$ , т. е.

$$\tau \leq \tau_* \approx \frac{n^2}{2\pi^2 k}. \quad (1.7.9)$$

Можно показать, что при  $n \geq 5$  для самого медленного времени релаксации  $\tau_*$  имеют место неравенства

$$\frac{1}{k} \leq \tau_* < \frac{1}{2k} \left( \frac{\pi}{n} - \frac{1}{2} \left( \frac{\pi}{n} \right)^2 \right)^{-2} \quad \text{для всех } k_1 \in [0, \infty).$$

Эти неравенства показывают, что в данном частном случае самое медленное время релаксации определяется не самой малой константой ( $k_1$  может быть малой по сравнению с  $k$ ), а второй по величине ( $k$ ). Как показывает анализ, проведенный А. Н. Горбанем [169, с. 60], это утверждение имеет более общий характер. Для  $n = 3$  и  $n = 4$  точные оценки  $\tau_*$  легко могут быть получены непосредственно из явных формул (1.7.6). Оценка (1.7.9) показывает, что время релаксации пропорционально квадрату числа реагентов в цикле. Заметим, что (1.7.9) является оценками снизу при произвольных  $k_1$ .

Аналогично может быть проведен параметрический анализ  $\lambda$  при варьировании двух параметров, например,  $k_1, k_2$ . Как и выше, предполагается, что все остальные константы скорости равны  $k$ . Характеристическое уравнение при выделенных двух параметрах представляется в виде

$$z^{n-1} + (\alpha_1 + \alpha_2 - 1)z^{n-2} + \alpha_1\alpha_2(z^{n-3} + \dots + 1) = 0, \quad (1.7.10)$$

где  $\alpha_i = k_i/k$ ,  $i = 1, 2$ . Параметры  $\alpha_i$  варьируются в пределах  $0 \leq \alpha_i < \infty$ . Используя условия  $\operatorname{Im} \alpha_1 = \operatorname{Im} \alpha_2 = 0$ , аналогично предыдущему можно и для (1.7.10) построить геометрическое место решений  $z(\alpha_1, \alpha_2)$ . В данном случае это будет уже не кривая, а область. Границу ее в простых случаях можно выписать в явном виде. Так, при  $n = 3$  она задается в плоскости  $(a, b)$

выражением  $a = -b^2 + 1/4$ . Как показывают расчеты, для  $n = 4$  она представляет собой кольцо. Основной вывод варьирования двух параметров состоит в том, что близость  $\lambda_*$  к нулю определяется, как и выше, не самой малой константой, а второй по величине. Это вполне согласуется с (1.7.10), где при  $\alpha_1 \approx 0$  близость  $z$  к 1 определяется величиной  $\alpha_2$ . Указанный эффект также связан с циклической структурой рассмотренной схемы превращений.

Пусть далее одна из стадий обратима (без ограничения общности можно считать, что  $k_{-1} > 0$ ,  $k_{-i} = 0$ ,  $i = 2, \dots, n$ ). Характеристическое уравнение имеет вид

$$(k + \lambda)^n + k_{-1}\lambda(k + \lambda)^{n-2} - k^n = 0. \quad (1.7.11)$$

Аналогично предыдущему (1.7.11) преобразуется к уравнению

$$z^{n-1} + (\beta + 1)z^{n-2} + z^{n-3} + \dots + 1 = 0, \quad (1.7.12)$$

где  $\beta = k_{-1}/k$  — параметр. При варьировании  $\beta$  в пределах от 0 до  $\infty$  также, как и (1.7.6), можно выписать в явном виде геометрическое место корней  $z(\beta)$ :

$$n = 3: \quad a^2 + b^2 = 1; \quad (1.7.13)$$

$$n = 4: \quad b^2 = -a^2 + \frac{1}{2} \pm \sqrt{2a + \frac{1}{4}}; \quad (1.7.14)$$

$$n = 5: \quad b^6 + b^4(3a^2 - 1) + b^2(3a^4 - 2a^2 - 2a + 1) + a^6 - a^4 - 2a^3 - 3a^2 = 0. \quad (1.7.15)$$

Геометрическое место  $\lambda(k_{-1})$  для  $n = 5$  и  $k = 1$  легко может быть построено. При  $k_{-1} = 0$  корни (1.7.11) расположены на единичной окружности. При росте  $k_{-1}$  они начинают двигаться влево (время релаксации  $\tau$  уменьшается):  $\lambda_* \rightarrow -1$  при  $\beta \rightarrow \infty$ , левые  $\lambda$ , сливаясь при  $k_{-1} \approx 0,95$ , дают два действительных корня, один из которых уходит на  $-\infty$  при  $\beta \rightarrow \infty$ , а второй стремится к  $-1$ . Так что наибольшим временем релаксации обладает необратимый цикл (при прочих равных условиях).

Таким образом, проведенный параметрический анализ спектра матрицы  $\mathbf{K}$  показывает, что время релаксации  $\tau$  для линейных схем превращений зависит в основном от двух факторов — структурных особенностей схемы (циклическости) и ее размерности (величины  $n$ ). Количественные зависимости  $\tau$  от параметров  $k_i$  могут носить вовсе не монотонный характер. Как правило,  $\tau$  падает с ростом  $k_i$ , однако возможны и обратные эффекты. Влияние обратимости в рассмотренном случае носит естественный характер — при росте  $k_{-i}$   $\tau$  падает. В необратимом цикле  $\tau$  определяется не самой малой константой, а второй по величине.

В заключение отметим, что здесь мы не касались методической стороны вопроса — непосредственного вычисления  $\lambda$  и, в частности  $\lambda_*$ . Эффективные алгоритмы и тексты программ (разработанные Б. В. Алексеевым [21]) для анализа релаксационных характеристик сложных химических реакций приведены в Приложении 2. Предлагаемый подход основан не на решении «в лоб» характеристического уравнения, а на экономной проверке условий

устойчивости Рауса и на преобразованиях исходного характеристического уравнения без его непосредственного решения. По определяемым величинам степени устойчивости  $X$  и запаса устойчивости по фазе  $FI$  могут быть легко определены релаксационные характеристики:  $\tau = 1/X$ , декремент затухания  $d = 2\pi \text{tg}(FI)$  и условный период колебаний  $T = \tau d$ .

### 1.7.2. Нелинейные системы

Исследование «линейных» времен релаксации ( $-1/(\text{Re } \lambda)$ ) возможно и для нелинейных систем. Однако для них эти характеристики с необходимостью носят локальный характер. Тем не менее их знание уже дает значительную информацию о релаксациях в некоторых (не обязательно малых) окрестностях стационарных состояний. Детальное исследование линейных релаксаций для ряда типовых механизмов, допускающих критические эффекты (множественность стационарных состояний и автоколебания), проведено ниже в главе 2. Сразу здесь отметим, что алгоритмы и программы, приведенные в Приложении, могут быть полезны и при анализе локальных релаксационных характеристик нелинейных систем — при проверке устойчивости того или иного стационарного состояния, вычислении отвечающих ему степени устойчивости и запаса устойчивости по фазе.

При анализе релаксаций в большом для нелинейных систем должны привлекаться существенно нелинейные понятия и методы. В общем случае нестационарную кинетическую модель можно представить в виде

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{F}(\mathbf{x}, \boldsymbol{\alpha}), \quad (1.7.16)$$

где  $\mathbf{x}$  — вектор концентраций,  $\boldsymbol{\alpha}$  — вектор параметров, (температура, парциальное давление газообразных веществ, константы скорости стадий и т. п.). Область изменения  $\mathbf{x}$  — выпуклый многогранник реакции  $D$ . Система (1.7.16) обладает тем свойством, что для любых начальных условий  $\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}^0 \in D$  ее решение  $\mathbf{x}(t) \in D$  для всех  $t \geq 0$ .

Каждое решение (1.7.16) определяется заданием конкретного значения  $\boldsymbol{\alpha}$  и начальных условий, поэтому будем писать, что  $\mathbf{x} = \mathbf{x}(t, \boldsymbol{\alpha}, \mathbf{x}^0)$ . Стационарное состояние  $\mathbf{x}^*$  системы определяется как решение уравнений  $\mathbf{F}(\mathbf{x}^*, \boldsymbol{\alpha}) = 0$ . Последнее неявным образом задает зависимость  $\mathbf{x}^*$  от  $\boldsymbol{\alpha}$ , которая может быть однозначной либо неоднозначной соответственно в случаях единственного стационарного состояния или их множественности. Во втором случае  $\mathbf{x}^*$  при изменении  $\boldsymbol{\alpha}$  может меняться «скачком» — могут появляться новые или исчезать старые состояния.

В анализе процессов установления играет основную роль скорее не скорость движения ( $\dot{\mathbf{x}}$ ), а само время установления. Для устойчивых линейных систем время релаксации вводится естественным образом как  $\tau = -1/(\text{Re } \lambda)$ . Ясно, что эта характеристика в нелинейном случае удобна лишь при описании малой окрестности равновесия или стационарного состояния, в которой с достаточной точностью справедливо линейное приближение. Более того, для нелинейных систем действительные части собственных чисел матрицы линейного приближения в равновесии не могут в полной мере характеризовать

темп релаксации и выбор временной характеристики, описывающей изменения  $x(t, \alpha, x^0)$  при  $t \rightarrow +\infty$ , может быть неоднозначным [177, 178].

Введем необходимые обозначения и определения<sup>23)</sup> Для фиксированных начальных условий  $x^0 \in D$  и набора параметров  $\alpha \in K$  ( $K$  — здесь пространство параметров) обозначим предельное множество решения (1.7.16)  $x(t, \alpha, x^0)$  через  $\omega(x^0, \alpha)$ . Это множество состоит из таких точек  $\tilde{x}$ , что  $x(t, \alpha, x^0) \rightarrow \tilde{x}$  при определенной последовательности  $t_i \rightarrow +\infty$ . Подчеркнем, что для нелинейных систем множество предельных точек не всегда состоит из стационарных состояний.

При  $t \rightarrow \infty$  движение стремится к своему предельному множеству; для любого  $\varepsilon > 0$  существует такое  $\tau$ , что при  $t > \tau$  точка  $x(t, \alpha, x^0)$  лежит в  $\varepsilon$ -окрестности  $\omega(x^0, \alpha)$ . Величина  $\tau$  зависит от  $x^0$  и  $\alpha$ .  $\varepsilon$ -окрестность множества  $\omega$  есть множество таких точек  $x$ , что  $\rho(x, \omega) \triangleq \inf_{y \in \omega} \|x - y\| < \varepsilon$ .

Здесь  $\|\cdot\|$  — обычная евклидова норма,  $\triangleq$  — равенство по определению.

Время релаксации определим как время приближения к предельному множеству. Это — не строгое определение. Его формализацию можно провести по-разному. Определим  $\tau_1(x^0, \alpha, \varepsilon)$  — время первого попадания движения в  $\varepsilon$ -окрестность предельного множества

$$\tau_1(x^0, \alpha, \varepsilon) = \inf \{t \geq 0 : \rho(x(t, \alpha, x^0), \omega(x^0, \alpha)) < \varepsilon\}.$$

Возможно, что при  $t > \tau_1(x^0, \alpha, \varepsilon)$  движение выйдет из  $\varepsilon$ -окрестности предельного множества, потом снова войдет в нее и т. д. Поэтому определим еще два времени релаксации:  $\tau_2$  (время пребывания движения вне  $\varepsilon$ -окрестности предельного множества) и  $\tau_3$  (время окончательного вхождения движения в  $\varepsilon$ -окрестность предельного множества):

$$\tau_2(x^0, \alpha, \varepsilon) = \text{mes} \{t \geq 0 : \rho(x(t, \alpha, x^0), \omega(x^0, \alpha)) \geq \varepsilon\},$$

$$\tau_3(x^0, \alpha, \varepsilon) = \inf \{t \geq 0 : \rho(x(t', \alpha, x^0), \omega(x^0, \alpha)) < \varepsilon \text{ при } t' > t\}.$$

Здесь  $\text{mes}$  — мера Лебега (на прямой — длина).

Область изменения  $x$  (балансный многогранник) компактна. Поэтому  $\tau_{1,2,3} < \infty$  для любых  $x^0, \alpha$  и  $\varepsilon > 0$ . Справедливы неравенства  $\tau_1 \leq \tau_2 \leq \tau_3$ . Пусть число  $\varepsilon > 0$  фиксировано. Тогда для любых  $x^0, \alpha$  времена релаксации конечны. Однако они могут быть неограничены как функции переменных  $x^0, \alpha$ . В этом случае и будем говорить о медленных релаксациях.

Скажем, что динамическая система (1.7.16) имеет  $\tau_i$ -медленные релаксации, если для некоторого  $\varepsilon > 0$  функция  $\tau_i(x^0, \alpha, \varepsilon)$  аргументов  $x^0, \alpha$  не ограничена сверху, т. е. для любого  $t > 0$  существуют такие  $x^0, \alpha$ , что  $\tau_i(x^0, \alpha, \varepsilon) > t$ . Необходимые и достаточные условия медленных релаксаций получены в [177, 178]. Одна из возможных причин медленных релаксаций — бифуркации предельных множеств. Бифуркации здесь — нарушения непрерывной зависимости  $\omega(x^0, \alpha)$ . К медленным релаксациям приводят такие

<sup>23)</sup> Наиболее полное изложение математической теории медленных релаксаций динамических систем, развитой А. Н. Горбанем и В. М. Чересизом [177], дано в главе 3 монографии [437].

нарушения непрерывности, при которых скачком появляются новые предельные точки (или целые множества).

В теории катастроф (популярное изложение см. в [29, 331], а приложения в [159, 389]) хорошо известен эффект критического замедления. Вблизи точки бифуркации должны иметь место медленные переходные процессы. Однако детальное изучение медленных релаксаций показывает, что они связаны с нарушениями непрерывности функции  $\omega(x^0, \alpha)$  от двух наборов переменных —  $x^0$  и  $\alpha$  (начальных данных и параметров). В традиционном подходе изучаются только бифуркации при изменении параметров.

Дадим точную формулировку необходимых условий  $\tau_3$ -медленных релаксаций (они наиболее важны).

У системы (1.7.16)  $\tau_3$ -медленные релаксации существуют тогда и только тогда, когда выполнено хотя бы одно из двух условий:

- 1) функция  $\omega(x^0, \alpha)$  не является полунепрерывной снизу в  $D \times K_\alpha$ ;
- 2) при некотором  $\alpha \in K_\alpha$  в  $D$  существует целое движение, которое не является положительно устойчивым по Пуассону, а  $\pm$ -предельные множества которого (предельные при  $t \rightarrow \pm\infty$ , обычно знак  $+$  опускаем) имеют непустое пересечение [95, 177].

Поясним, что функция  $\omega(x^0, \alpha)$  не является полунепрерывной снизу, если существуют такие точки  $x^0 \in D$ ,  $\alpha \in K_\alpha$ ,  $x^* \in \omega(x^0, \alpha)$ , последовательности  $x_i^0 \rightarrow x^0$ ,  $\alpha_i \rightarrow \alpha$  и число  $\delta > 0$ , что при любом  $i = 1, 2, \dots$   $\rho(x^*, \omega(x_i^0, \alpha_i)) > \delta$ . Пусть  $x^0 \in D$ ,  $\alpha \in K_\alpha$ . Соответствующее движение в  $D$  называется целым, если  $x(t, \alpha, x^0) \in D$  при всех  $t \in (-\infty, \infty)$ . Как правило, далеко не для всех  $x^0, \alpha$  движение целое. Обычно можно гарантировать только то, что  $x(t, \alpha, x^0) \in D$ , при  $t \geq 0$ . Движение называется положительно устойчивым по Пуассону, если  $x^0 \in \omega(x^0, \alpha)$ . Условию 2 удовлетворяет, например, петля — движение, которое идет от неподвижной точки к ней же.

Далее в главе 3 при анализе времен релаксации реакции CO на Pt рассматривается только время релаксации  $\tau_3$ .

Простым примером медленной релаксации может служить поведение системы (1.7.16), если бифуркация предельного множества связана с появлением новых стационарных состояний. Если начальные условия  $x^0$  попадают в область притяжения появляющегося нового состояния, то время релаксации из этих начальных условий к старому стационарному состоянию стремится к бесконечности при приближении  $\alpha$  к своим бифуркационным значениям.

Для гладких грубых двумерных систем нетрудно оценить меру (площадь) области длительных задержек  $\mu_i(t) = \text{mes}\{x \in D : \tau_i(x, \varepsilon) > t\}$  при фиксированном достаточно малом  $\varepsilon$  и больших  $t$  ( $\alpha$  фиксировано). Асимптотика  $\mu_i(t)$  при  $t \rightarrow \infty$  не зависит от  $i$  и

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \ln \mu_i(t) = -\min\{\kappa_1, \dots, \kappa_n\},$$

где  $n$  — число неустойчивых предельных движений (неподвижных точек и циклов) в  $D$ , а числа  $\kappa_i$  определяются следующим образом.

Обозначим  $B_1, \dots, B_n$  неустойчивые предельные движения, лежащие в  $D$ . Тогда, если:

- 1)  $B_i$  — неустойчивый узел или фокус, то  $\kappa_i$  — след матрицы линейного приближения в точке  $B_i$ ;
- 2)  $B_i$  — седло, то  $\kappa_i$  — положительное собственное число матрицы линейного приближения в этой точке;
- 3)  $B_i$  — неустойчивый предельный цикл, то  $\kappa_i$  — характеристический показатель цикла (см. [49, с. 111]).

Значит, площадь области начальных условий, исходя из которых, движение испытывает длительную задержку, ведет себя при больших временах задержки  $t$  как  $\exp\{-\kappa t\}$ , где  $\kappa = \min\{\kappa_1, \dots, \kappa_n\}$ . Если  $\kappa$  мало (система близка к бифуркации [28, 49]), то  $\mu_i(t)$  убывает при больших  $t$  довольно медленно. Здесь можно обнаружить аналогию с «линейным» временем релаксации к неподвижной точке  $\tau_{\text{л}} = -1/(\max \operatorname{Re} \lambda)$ . При  $\operatorname{Re} \lambda \rightarrow 0$   $\tau_{\text{л}} \rightarrow \infty$ . Однако есть и существенное отличие. В частности, в  $\tau_{\text{л}}$  входят собственные числа матрицы линейного приближения в той (устойчивой) точке к которой идет движение, а оценку асимптотики  $\mu_i$ -ой (устойчивой) точки или цикла, вблизи которой движение задерживается.

Вообще говоря, в типичных ситуациях для двумерных систем, зависящих от параметра, особенность в  $\tau_{\text{л}}$  влечет наличие особенностей у времени релаксации  $\tau_i$ . Обратное неверно. Пример тому дают задержки движений вблизи неустойчивых неподвижных точек. Кроме того, для систем более высокой размерности ситуация осложняется еще больше — грубые системы перестают быть «типичными» (см. [367]), а предельное поведение даже грубых систем не сводится к стремлению движения к неподвижной точке или предельному циклу (возможны «странные» аттракторы). Поэтому область разумной применимости оценки свойств переходных процессов с помощью  $\tau_{\text{л}}$  в этом случае еще более сужается. Правда при рассмотрении возмущений, которые приводят к огрублению динамики, ситуация существенно упрощается. Как показано А. Н. Горбанем [165], соотношение медленных релаксаций в возмущенной системе такое же, как и в гладких грубых двумерных системах.

В качестве примера проанализируем особенности времени релаксации для простейшего автокаталитического триггера (см. главу 2):

$$A + Z \xrightleftharpoons[-1]{1} AZ, \quad AZ + 2Z \xrightarrow{2} 3Z + B.$$

Этой схеме отвечает нестационарная кинетическая модель

$$\dot{x} = k_1 p_1 z - k_{-1} x - k_2 x z^2,$$

где  $z = 1 - x$ ,  $p_1$  — параметр. Сравнение зависимости времени релаксации, вычисляемое по формуле

$$\tau = \frac{1}{x_0 - x_{\infty}} \left( \int_0^{\infty} (x(t) - x_{\infty}) dt \right),$$

от начальных условий  $x(0) = x_0$  ( $x_\infty$  — стационарное состояние) с «линейным» временем  $\tau_{\text{л}} = -1/\lambda$  показывает, что  $\tau \approx \tau_{\text{л}}$  в достаточно протяженной окрестности соответствующего стационарного состояния  $x_\infty$ . Естественно, это различие небольшое в окрестности неустойчивого стационарного состояния, разделяющего области притяжения устойчивых стационарных состояний. Наибольшее отличие  $\tau$  от  $\tau_{\text{л}}$  характерно для бифуркационных значений параметра.

Резюмируя сказанное в данном разделе, сделаем следующие выводы.

1. Для линейных механизмов наибольшее возможное время релаксации  $\tau$  существенно зависит от числа реагентов и с ростом  $n$  растет как  $n^2$ . Поэтому для небольших  $n$  утверждение, что  $\tau$  определяется константой скорости элементарной реакции (но не самой малой в цикле, а второй по величине  $k_i$ ), близко к истине. Однако при достаточно больших  $n$   $\tau$  может быть существенно меньше обратной величины характерной константы скорости. При этом зависимость  $\tau$  от величины может быть немонотонной<sup>24)</sup>.
2. Для нелинейных систем медленные релаксации в кинетической области уже могут наблюдаться и для релаксаций с небольшим числом реагентов. Одна из возможных здесь причин медленных релаксаций ( $\tau$  может быть неограниченно большим в отличие от линейных систем, для которых  $\tau$  всегда конечно) — бифуркации предельных множеств (в частности, стационарных состояний). При этом необходимо изучать зависимость предельного множества как от параметров, так и от начальных данных. Именно нарушение его совместной непрерывности по  $x^0$  и  $k$  и приводит к медленным релаксациям.
3. Ввиду большого количества различных не сводимых друг к другу медленных релаксаций важно, наблюдая их в эксперименте, попытаться понять, какое именно время релаксации велико. При этом нужно учитывать, что возмущения огрубляют ситуацию — соотношение медленных релаксаций в возмущенной системе таково же, как и в гладких грубых двумерных системах.
4. Не всегда следует искать «сторонние» причины медленных релаксаций — в первую очередь надо выяснить, нет ли в системе медленных релаксаций кинетического происхождения.

<sup>24)</sup> Еще раз подчеркнем, что немонотонность  $\tau$  обусловлена спецификой каталитической реакции — ее цикличности. Перефразируя А. М. Молчанова [300, с. 134–141], скажем, что природа хоть не придумала колеса, зато создала каталитический цикл.

## Глава 2

### **Простые модели**

*Теории приходят и уходят,  
а примеры остаются.*

Из научного фольклора

Выше в разделе 1.4 сформулированы общие необходимые условия множественности стационарных состояний (ст. с.) химической системы в кинетической области — это наличие в детальном механизме реакции стадий взаимодействия различных веществ. В данной главе проанализированы различные типовые модели изучаемых критических явлений (множественность ст. с., гистерезисы, автоколебания, медленные релаксации и т. п.) для модельных и некоторых реальных систем. Так, построены в некотором смысле простейшие модели критических явлений нетепловой природы; исследовано число ст. с. для кинетических моделей трехстадийных каталитических механизмов общего вида; предложена модель автоколебаний в реакции ассоциации; для типовых механизмов проанализированы линейные времена релаксации к ст. с. Из конкретных реакций рассмотрены каталитическое окисление СО и холоднотеплое горение смеси углеводородов. В первом случае построена область множественности ст. с. и выявлены особенности времен релаксации. Во втором — предложена достаточно простая модель автоколебаний термикинетической природы.

#### **2.1. Типовые модели критических явлений нетепловой природы в кинетической области**

В данном разделе в достаточно сжатом виде будет продемонстрирован своего рода «зоопарк» типовых моделей критических явлений. Здесь выделены два семейства кинетических моделей — с автокатализом и без него. И там и тут показаны простейшие виды каталитических схем превращений, допускающие три ст. с. и автоколебания, — каталитические и автокаталитические триггеры и осцилляторы. Изложение основывается на результатах цикла наших работ по простым механизмам критических явлений нетепловой природы в кинетической области, опубликованных в [77, 79–82, 94, 102, 103, 108, 113, 115, 118–120, 228, 335, 455–457, 460, 463, 466, 468, 511]. Заметим, что некоторые достаточно простые схемы превращений, допускающие множественность ст. с. и автоколебания в изотермических условиях рассматривались также в работах [496, 502, 523, 524], причем в [85, 502] были повторены отдельные результаты более ранних публикаций [115, 118, 119, 456, 457, 468].

### 2.1.1. Простейшие модели без автокатализа

#### Каталитические триггеры

Простейшей схемой каталитической реакции, допускающей три ст. с. (два неустойчивых и одно устойчивое) является следующая



Схема (2.1.1) не содержит автокаталитических стадий типа  $A + X \rightarrow 2X$ , поэтому для интерпретации множественности ст. с. необходимо как минимум три стадии и два независимых вещества. В (2.1.1)  $Z$  имеет смысл катализатора, а  $X_1, X_2$  — промежуточных веществ. Например, механизм каталитического окисления некоторого вещества согласно (2.1.1) можно представить в виде



где  $s$  — свободное место на поверхности катализатора,  $P$  — продукт реакции,  $Os, As$  — адсорбированные вещества. Если количества  $O_2$  и  $A$  постоянны (что часто справедливо с хорошей степенью точности), то относительно  $s, Os, As$  схема превращений аналогична (2.1.1). Механизм (2.1.2) по существу является давно известным механизмом Лэнгмюра—Хиншельвуда. Однако только относительно недавно стало ясно, что он является простейшим каталитическим триггером — системой с двумя устойчивыми ст. с. Математические средства, которые были использованы для этого, вполне элементарны. Вместе с тем удалось получить новое знание, так как исследование кинетической модели, отвечающей этому механизму, проводилось с хорошо осознанной целью — поиском множественности ст. с.

Схеме (2.1.1) отвечает кинетическая модель

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= 2k_1z^2 - 2k_{-1}x_1^2 - k_3x_1x_2, \\ \dot{x}_2 &= k_2z - k_{-2}x_2 - k_3x_1x_2, \end{aligned} \quad (2.1.3)$$

где  $z = 1 - x_1 - x_2$ ,  $x_1, x_2$  — концентрации соответственно  $Z, X_1, X_2$ ;  $k_i$  — константы скорости реакций. Решения динамической системы (2.1.3) определены в симплексе реакции

$$S = \{x_1, x_2 : x_1, x_2 \geq 0, x_1 + x_2 \leq 1\}, \quad (2.1.4)$$

который является инвариантной областью для (2.1.3), т. е. если начальные условия  $x_1(0), x_2(0) \in S$  то решения  $x_1(t), x_2(t) \in S$  для всех  $t > 0$ . Последнее гарантирует для (2.1.3) существование в  $S$  по крайней мере одного ст. с. В силу нелинейности (2.1.3) их может быть, вообще говоря, до четырех. Ситуация четырех ст. с. реализуется при  $k_{-1} = k_{-2} = 0$ . В этом случае существует два граничных (на границе области  $S$ ) ст. с. и, если  $k_3(2k_1 - k_2)^2 > 8k_1k_2^2$ , два внутренних ст. с. Детальный анализ ст. с. (2.1.3) проведен в [115, 118, 119]. Здесь мы лишь отметим, что при  $k_{-1}, k_{-2} \neq 0$  в  $S$  существует либо одно, либо

три ст. с. Граница области множественности ст. с. в пространстве параметров  $k_i$  может быть выписана в явном виде [81]. Так, например, при  $k_1 = k_2 = 1$ ,  $k_3 = 10$ ,  $k_{-1} = k_{-2} = 0,01$  система имеет в  $S$  три ст. с. Два из них устойчивы и одно неустойчиво. Автоколебаний система (2.1.3) описывать не может, так как для нее выполняется критерий Бендиксона отсутствия предельных циклов. Поэтому механизм (2.1.1) и может быть назван простейшим каталитическим триггером.

Открытие того, что механизм Лэнгмюра—Хиншельвуда (2.1.2) является простейшим механизмом каталитической реакции, допускающей три ст. с. поверхности катализатора, связано с почти детективной историей. Когда нами было заявлено, что схема (2.1.1) дает множественность ст. с., один весьма активный и уверенный в себе наш коллега, в совершенстве владеющий искусством прямого общения с ЭВМ, решил нас проверить. Случайным образом меняя параметры  $k_i$ , а их в модели (2.1.3), вообще говоря, пять, ему за три ночи, проведенных за пультом машины, не удалось обнаружить трех ст. с. Этого оказалось достаточным для того, чтобы объявить нас чуть ли не фальсификаторами. Однако после того, как был предъявлен приведенный выше набор параметров, инцидент был исчерпан. Неудача нашего ревизора вполне понятна. Дело в том, что в пространстве параметров область множественности ст. с., как правило, весьма узкая, хотя она может быть даже бесконечно протяженной. Поэтому случайно попасть в нее трудно. Для этого нужны предварительные оценки и знание специальных приемов поиска, т. е. предварительный качественный анализ модели. После того, как множественность ст. с. для (2.1.3) найдена, эта процедура кажется тривиальной. При  $k_{-1} = k_{-2} = 0$  существует два граничных ст. с., а еще два внутренних ст. с. находятся как решения квадратного уравнения. Малое шевеление констант  $k_{-1}$ ,  $k_{-2}$  ситуацию сохраняет — устойчивое граничное ст. с. смещается внутрь симплекса реакции  $S$ , а неустойчивое — вне его. Внутри  $S$  становится три ст. с. Свободно варьируемых параметров при  $k_{-1} = k_{-2} = 0$  всего два ( $k_1$  и  $k_2$  без ограничения общности можно принять  $k_3 = 1$ ), а область множественности на плоскости  $(k_1, k_2)$  легко выписывается из условия существования действительных корней соответствующего квадратного уравнения. Описанный случай отчасти объясняет и то, почему в давно известном адсорбционном механизме (2.1.2) только недавно была обнаружена множественность ст. с.

Выделим наряду с (2.1.1) еще один простой механизм



кинетическая модель которого

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= k_1 z - k_{-1} x_1 - 2k_3 x_1^2 x_2, \\ \dot{x}_2 &= k_2 z - k_{-2} x_2 - k_3 x_1^2 x_2, \\ z &= 1 - x_1 - x_2, \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

допускает несколько ст. с. Как и выше, наиболее простой случай отвечает необратимости первых двух стадий ( $k_{-1} = k_{-2} = 0$ ). Здесь всегда существует два граничных ст. с. и при определенном соотношении параметров еще два ст. с. внутри  $S$ . При  $k_{-1}, k_{-2} \neq 0$  граничных ст. с. нет, а внутри  $S$  существует одно либо три ст. с.

Существует еще один трехстадийный механизм, допускающий множественность ст. с.



Он отличается от (2.1.1), (2.1.5) характером первых двух стадий. В первом случае они имеют вид двух параллельных реакций, а во втором — последовательных. Соответствующая (2.1.7) кинетическая модель имеет вид

$$\begin{aligned} \dot{z} &= -k_1 z + k_{-1} x_1 + 3k_3 x_1^2 x_2, \\ \dot{x}_2 &= k_2 z - k_{-2} x_2 - k_3 x_1^2 x_2, \\ x_1 &= 1 - x_2 - z. \end{aligned} \quad (2.1.8)$$

Например, при наборе параметров  $k_1 = 3$ ,  $k_2 = 1$ ,  $k_3 = 10$ ,  $k_{-1} = k_{-2} = 0,01$  система (2.1.8) имеет в  $S$  три ст. с. — как и выше, два устойчивых и одно неустойчивое.

Приведенные модели критических явлений нетепловой природы в каталитических реакциях в кинетической области являются простейшими в том смысле, что они минимальны как по числу независимых компонент (два), так и по нелинейности. В (2.1.1) две бимолекулярные реакции, а в (2.1.5), (2.1.7) одна тримолекулярная. Без автокаталитических стадий множественность ст. с. может быть описана в рамках как минимум трехстадийных механизмов. Для описания автоколебаний необходимо либо предполагать возможность автокатализа, либо увеличивать число независимых компонент.

### *Каталитические осцилляторы*

В экспериментах последнего времени для ряда гетерогенных каталитических реакций найдены автоколебания скорости реакции чисто кинетического происхождения (см., например, [363, 364, 487]). Имеется уже несколько типов моделей, интерпретирующих эти явления. При их построении обычно делаются некоторые дополнительные предположения. Например, в [364] вводится нелинейность типа  $\exp\{x\}$ , а в [475] рассматривается схема реакции, содержащая автокаталитические стадии. Выше уже отмечалось, что модели (2.1.3), (2.1.6), (2.1.8) описывать автоколебаний не могут. Однако, как показано в [82, 120, 228, 460, 463], добавление к стадиям 1)–3) так называемой «буферной» стадии



позволяет предложить кинетическую модель, имеющую автоколебания<sup>1)</sup>:

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= 2k_1z - 2k_{-1}x_1^2 - k_3x_1x_2, \\ \dot{x}_2 &= k_2z - k_{-2}x_2 - k_3x_1x_2, \\ \dot{x}_3 &= k_4z - k_{-4}x_3, \\ z &= 1 - x_1 - x_2 - x_3. \end{aligned} \quad (2.1.10)$$

При значении параметров  $k_1 = 2,5$ ,  $k_2 = 1$ ,  $k_3 = 10$ ,  $k_{-1} = 1$ ,  $k_{-2} = 0,1$ ,  $k_4 = 0,0675$ ,  $k_{-4} = 0,022$  система (2.1.10) имеет единственное и неустойчивое ст. с., а так как для нее симплекс реакции

$$S = \{x_1, x_2, x_3 : x_1, x_2, x_3 \geq 0, x_1 + x_2 + x_3 \leq 1\} \quad (2.1.11)$$

является инвариантной областью, то система (2.1.10) в этом случае имеет автоколебания.

Буферная стадия (2.1.9) может быть интерпретирована, например, как обмен активными местами поверхности и объема катализатора, как его обратимое отравление и т. п. Введение в рассмотрение буферной стадии не является необходимым условием возникновения автоколебаний. Однако ее использование позволяет просто и наглядно организовать в соответствующей кинетической модели незатухающие колебания.

Другие простые механизмы без автокаталитических стадий, допускающие автоколебания в кинетической области, построены в [228, 460]. Так, если механизм (2.1.1) будет дополнен буферной стадией вида



то соответствующая ему кинетическая модель

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= 2k_1z - 2k_{-1}x_1^2 - k_3x_1x_2, \\ \dot{x}_2 &= k_2z - k_{-2}x_2 - k_3x_1x_2, \\ \dot{x}_3 &= k_4z^2 - k_{-4}x_3, \\ z &= 1 - x_1 - x_2 - 2x_3, \end{aligned} \quad (2.1.13)$$

внутри области

$$S = \{x_1, x_2, x_3 : x_1, x_2, x_3 \geq 0, x_1 + x_2 + 2x_3 \leq 1\} \quad (2.1.14)$$

имеет единственное и неустойчивое ст. с., например, при значении параметров:  $k_1 = 44,4$ ,  $k_{-1} = 0$ ,  $k_2 = 1$ ,  $k_{-2} = 10^{-2}$ ,  $k_3 = 0,4444$ ,  $k_4 = 0,444 \cdot 10^{-2}$ ,  $k_{-4} = 10^{-6}$ . На границе области (2.1.14) при этих  $k_i$  имеется еще одно ст. с. системы (2.1.13):  $x_1 = 0$ ,  $x_2 = 1$ ,  $x_3 = 0$ , которое однако неустойчиво. Поэтому (2.1.13) имеет в  $S$  автоколебания ( $S$ , как и раньше, является инвариантным множеством для рассмотренной динамической системы).

<sup>1)</sup> Впервые использовать буферную стадию для описания автоколебаний скорости химической реакции предложил Айгенбергер [475]. Однако ряд, его допущений вызывает возражения. Критический анализ его модели сделан Линчем и Ванке [514].

Если (2.1.1) дополнить буферной стадией вида

$$4) X_1 \rightleftharpoons X_3, \quad (2.1.15)$$

то кинетическая модель, отвечающая схеме (2.1.1)+(2.1.15),

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= 2k_1z - 2k_{-1}x_1^2 - k_3x_1x_2 - k_4x_1 + k_{-4}x_3, \\ \dot{x}_2 &= k_2z - k_{-2}x_2 - k_3x_1x_2, \\ \dot{x}_3 &= k_4x_1 - k_{-4}x_3, \\ z &= 1 - x_1 - x_2 - x_3, \end{aligned} \quad (2.1.16)$$

например, при значениях параметров:  $k_1 = 1,6 \cdot 10^2$ ,  $k_{-1} = 0$ ,  $k_2 = 12$ ,  $k_{-2} = 1$ ,  $k_3 = 1,6 \cdot 10^2$ ,  $k_4 = 0,14$ ,  $k_{-4} = 5 \cdot 10^{-3}$ , имеет внутри области (2.1.11) единственное неустойчивое ст. с., что, как и раньше, гарантирует существование автоколебаний.

Аналогичные каталитические осцилляторы могут быть получены на основе схем (2.1.5) и (2.1.7) путем добавления к ним буферных стадий типа (2.1.9), (2.1.12), (2.1.15). Так, если к (2.1.7) добавить стадию (2.1.15), то математическая модель

$$\begin{aligned} \dot{z} &= -k_1z + k_{-1}x_1 + 3k_3x_1^2x_2, \\ \dot{x}_2 &= k_2z - k_{-2}x_2 - k_3x_1^2x_3, \\ \dot{x}_3 &= k_4x_1 - k_{-4}x_3, \\ x_1 &= 1 - x_2 - x_3 - z, \end{aligned} \quad (2.1.17)$$

в области (2.1.11) имеет автоколебания, например, при значении параметров:  $k_1 = 3$ ,  $k_{-1} = 0$ ,  $k_2 = 1,2$ ,  $k_{-2} = 0,05$ ,  $k_3 = 324$ ,  $k_4 = 0,03$ ,  $k_{-4} = 10^{-3}$ . При добавлении к схеме (2.1.7) стадии (2.1.9) соответствующая кинетическая модель при этих же значениях  $k_i$  также допускает автоколебания.

Все приведенные наборы параметров  $k_i$ , обеспечивающих наличие автоколебаний, характеризуются тем, что константы буферных стадий ( $k_4, k_{-4}$ ) значительно меньше остальных констант (за исключением  $k_{-1}$ , которая в (2.1.13), (2.1.16), (2.1.17) для простоты принималась равной нулю). Это приводит к тому, что автоколебания носят релаксационный характер, — участки медленного изменения решений соответствующих кинетических моделей сменяются быстрыми движениями. Численные расчеты показывают, что период колебаний составляет величину порядка  $1/k_{-4}$ . Это разделение движений может быть еще резче выражено при уменьшении в одинаковое число раз  $k_4, k_{-4}$  (при этом соответственно растет период колебаний). При увеличении  $k_4, k_{-4}$  или при нарушении определенного соотношения между ними колебания могут исчезнуть.

Для всех рассмотренных моделей автоколебания получены для случая единственного и неустойчивого ст. с. Однако они могут существовать и в других ситуациях. Как показывает детальный анализ параметрического портрета кинетической модели (2.1.10), проведенный А. И. Хибником (см. Приложение 3), она может иметь 23 различных типа динамического поведения.

На плоскости двух выделенных параметров построенные линии локальных и нелокальных бифуркаций ограничивают 23 области, каждой из которых отвечает определенный тип фазового портрета системы. В том числе, автоколебания могут существовать и при наличии трех ст. с. При этом могут быть как устойчивые, так и неустойчивые предельные циклы.

### 2.1.2. Простейшие модели с автокатализом

#### Автокаталитический триггер

Для описания множественности ст. с. выше использовались модели, отвечающие трехстадийным механизмам с двумя независимыми веществами. Предположение об автокатализе позволяет дать еще более простые модели. Пусть схема превращений имеет вид<sup>2)</sup>



Ей отвечает кинетическая модель

$$\dot{x} = k_1 z - k_{-1} x - k_2 x z^2, \quad z = 1 - x, \quad (2.1.19)$$

которая аналогично (2.1.1) может быть названа простейшим автокаталитическим триггером — в определенной области параметров  $k_i$  (см. [81, 463]) уравнение (2.1.19) допускает три ст. с.  $\in [0, 1]$  (два устойчивых и одно неустойчивое). Область множественности ст. с., как и выше, может быть выписана в явном виде. Например, при  $k_1 = 3/16$ ,  $k_{-1} = 0$ ,  $k_2 = 1$  три ст. с. имеют следующие значения:  $x_1 = 1$ ,  $x_2 = 3/4$ ,  $x_3 = 1/4$ . Если  $k_{-1} \neq 0$ , то уже внутри отрезка  $[0, 1]$  стационарное значение  $x$  имеет либо одно, либо три значения.

Выделенная нами схема каталитической реакции (2.1.18), допускающей три ст. с., является простейшей по сравнению с механизмами, используемыми в литературе (см., например, [308]). Она минимальна как по числу независимых веществ (одно), так и по нелинейности (три). Кроме того, в модели (2.1.19) без ограничения общности всегда можно считать  $k_2 = 1$ , поэтому при  $k_{-1} = 0$ , что не приводит к исчезновению эффекта, остается всего один свободный параметр  $k_1$ . Так что любое отклонение от (2.1.18) означает либо ее усложнение за счет дополнительных предположений, либо ведет к потере эффекта. В этом смысле механизм (2.1.18) и назван простейшим автокаталитическим триггером. В рамках модели (2.1.19) нелинейный эффект — множественность ст. с., обусловлен лишь нелинейностью химического взаимодействия.

<sup>2)</sup> Схема, близкая (2.1.18), была предложена Шлеглем (*Schlogl F. // Ztschr. Phys.* 1971. 248, 446; 1972. 253, 147; *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 1980. 84, 351) для интерпретации неравновесного фазового перехода. Автокаталитические стадии типа (2.1.8) фигурируют в известных моделях «брюсселятора», «орегонатора» и т. п., развиваемых Пригожиным и его школой. Для гетерогенного катализа близкую модель (2.1.18) использовали Барелко и сотр. [42, 43, 45, 138]. Впрочем важная роль стадий разветвления типа (2.1.8) в кинетике цепных реакций в свое время подчеркивалась и Н. Н. Семеновым [356].

*Автокаталитические осцилляторы*

Механизм (2.1.18), как и выше, дополним буферной стадией



Схеме(2.1.18)+(2.1.20) отвечает кинетическая модель [463]

$$\begin{aligned} \dot{x} &= k_1 z - k_{-1} x - k_2 x z^2 = P(x, y), \\ \dot{y} &= k_3 z - k_{-3} y = Q(x, y), \\ z &= 1 - x - y. \end{aligned} \quad (2.1.21)$$

Областью определения решений (2.1.21) является треугольник

$$S = \{x, y : x, y \geq 0, x + y \leq 1\}. \quad (2.1.22)$$

Уравнения стационарности для (2.1.21)

$$P(x, y) = Q(x, y) = 0, \quad (2.1.23)$$

исключая  $y = (1 - x)k_3 / (k_3 + k_{-3})$  из  $Q(x, y) = 0$ , можно представить в виде

$$F(x, k_1, k_{-1}) = 0, \quad (2.1.24)$$

где кроме  $x$  выделены два параметра  $k_1, k_2$ , в плоскости изменения которых мы в явном виде построим характерные бифуркационные кривые:  $L_\Delta$  — линию кратности ст. с., и  $L_\sigma$  — линию нейтральности ст. с. Линия  $L_\Delta$  отвечает нулю якобиана системы (2.1.23) в ст. с. ( $\Delta = 0$ ), а  $L_\sigma$  — нулю следа матрицы Якоби в ст. с. ( $\sigma = 0$ ). Взаимное расположение  $L_\Delta$  и  $L_\sigma$  на плоскости варьируемых параметров дает картину локальных бифуркаций ст. с. —  $L_\Delta$  ограничивает область множественности ст. с., а  $L_\sigma$  определяет смену типа устойчивости ст. с. (детали разбиения параметрического портрета кривыми  $L_\Delta$  и  $L_\sigma$  см., например, в Приложении 3).

В силу специфики системы (2.1.23)  $k_1$  входит в (2.1.24) линейно, тогда (2.1.24) можно записать в виде

$$k_1 = \varphi_1(k_{-1}, x). \quad (2.1.25)$$

Линия  $L_\Delta$  задается еще условием

$$\Delta(x, k_1, k_{-1}) = 0. \quad (2.1.26)$$

Подставляя (2.1.25) и (2.1.26), окончательно получаем

$$k_{-1} = \varphi_{-1}(x). \quad (2.1.27)$$

Функции  $\varphi_1(k_{-1}, x)$  и  $\varphi_{-1}(x)$  легко могут быть выписаны в явном виде в силу линейности  $F(x, k_1, k_{-1})$  и  $\Delta(x, \varphi_1(k_{-1}, x), k_{-1})$  относительно  $k_1$  и  $k_{-1}$ . Таким образом, на плоскости параметров  $(k_1, k_{-1})$  кривая кратности ст. с.  $L_\Delta$  выписывается в явном параметрическом виде

$$k_{-1} = \varphi_{-1}(x), \quad 0 < x < 1, \quad k_1 = \varphi_1(\varphi_{-1}(x), x), \quad (2.1.28)$$

где  $x$  выступает в роли параметра.

Для построения линии  $L_\sigma$  уравнение стационарности (2.1.25) должно быть дополнено условием

$$\sigma(x, k_1, k_{-1}) = 0. \quad (2.1.29)$$

Аналогично (2.1.28) легко получить параметрическое задание кривой  $L_\sigma$ :

$$k_{-1} = f_{-1}(x), \quad 0 < x < 1, \quad k_1 = \varphi_1(f_{-1}(x), x), \quad (2.1.30)$$

где  $f_{-1}$  отвечает  $\sigma(x, \varphi_1(k_{-1}, x), k_{-1}) = 0$ .

Дадим конкретные выражения для  $L_\Delta$  и  $L_\sigma$  на плоскости параметров  $(k_1, k_{-1})$ .

*Кривая кратности*

$$L_\Delta: \quad k_{-1} = \frac{k_2 k_{-3}^2}{(k_3 + k_{-3})(k_3 x + k_{-3})} (1-x)(2x-1),$$

$$k_1 = k_{-1} \frac{k_3 + k_{-3}}{k_{-3}(1-x)} x + \frac{k_2 k_{-3}}{k_3 + k_{-3}} x(1-x);$$

*Кривая нейтральности*

$$L_\sigma: \quad k_{-1} = \frac{k_2 k_{-3} x^2 (1 - 2(k_3/k_{-3} + 1)x) - k_3 k_{-3} x - k_{-3}^2 x + k_2 k_3 x^3}{k_{-3} - k_3 x},$$

$$k_1 = \frac{k_{-1}(k_{-3} - k_{-3}x - k_3x) + k_2 k_{-3} x^2 - k_2 k_{-3} x^3 - k_2 k_3 x^2}{k_{-3} x}.$$

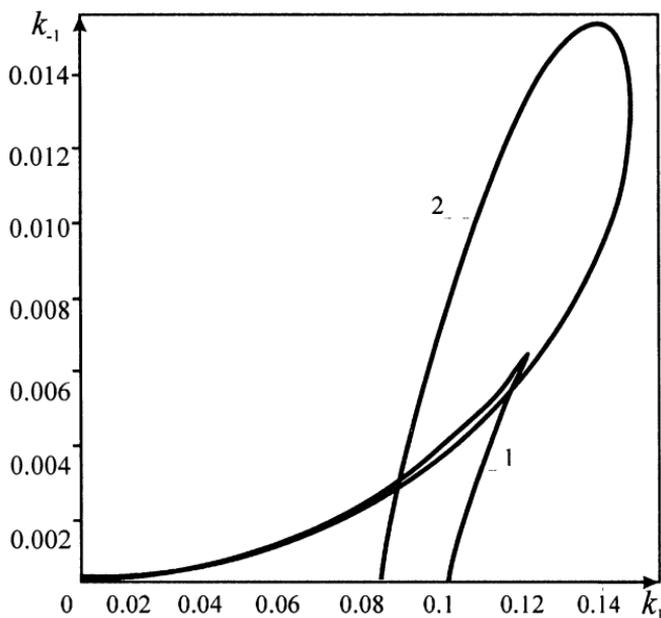
Уравнения стационарности (2.1.23) можно записать и для другой переменной, например,  $z$ . В этом случае соответствующие параметрические зависимости в качестве параметра будут содержать  $z$ .

Пример расположения  $L_\Delta$  и  $L_\sigma$  на плоскости  $(k_1, k_{-1})$  дан на рис. 2.1. Так, при значениях параметров  $k_1 = 0,12$ ,  $k_{-1} = 0,01$ ,  $k_2 = 1$ ,  $k_3 = 0,0032$ ,  $k_{-3} = 0,002$  имеется единственное неустойчивое ст. с., что гарантирует для (2.1.21) наличие в области (2.1.22) автоколебаний.

Совершенно аналогично (2.1.28) и (2.1.30) можно в явном виде выписать кривые  $L_\Delta$ ,  $L_\sigma$  и в плоскостях других параметров. Например, достаточно простые выражения получаются для плоскости  $(k_1, k_3)$ . Здесь же заметим, что бифуркационные кривые  $L_\Delta$  и  $L_\sigma$  могут быть представлены в параметрическом виде и для механизмов, отвечающих простейшим каталитическим осцилляторам (2.1.10), (2.1.13), (2.1.16), (2.1.17). Линейность правых частей рассмотренных систем дифференциальных уравнений относительно параметров  $k_i$ , что является достаточно общей ситуацией в химической кинетике, позволяет зачастую обходить вычислительные трудности построения бифуркационных кривых  $L_\Delta$  и  $L_\sigma$ .

Другой пример автокаталитического осциллятора дает механизм (2.1.18), дополненный буферной стадией





**Рис. 2.1.** Линии локальных бифуркаций на плоскости  $(k_1, k_{-1})$ .  
1 —  $L_\Delta$ ; 2 —  $L_\sigma$ ;  $k_2 = 1$ ;  $k_3 = 0,0032$ ;  $k_{-3} = 0,002$

Схеме (2.1.18)+(2.1.31) отвечает кинетическая модель

$$\begin{aligned} \dot{x} &= k_1 z - k_{-1} x - k_2 x z^2, \\ \dot{y} &= k_3 z^2 - k_{-3} y, \\ z &= 1 - x - 2y. \end{aligned} \quad (2.1.32)$$

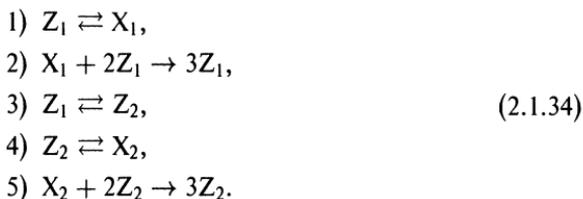
Решения (2.1.32) определены в треугольнике

$$S = \{x, y : x, y \geq 0, x + 2y \leq 1\}. \quad (2.1.33)$$

Бифуркационные кривые  $L_\Delta$ ,  $L_\sigma$ , как и выше, могут быть выписаны в явном виде. Наиболее простые выражения удастся получить для плоскостей параметров  $(k_1, k_{-1})$  и  $(k_1, k_3)$ . Система (2.1.32), например, при значениях  $k_1 = 0,185$ ,  $k_{-1} = 0,014$ ,  $k_2 = 1$ ,  $k_3 = 0,0032$ ,  $k_{-3} = 0,002$  имеет автоколебания. Расчеты показывают, что с любых начальных условий из области (2.1.33) решения  $x(t)$ ,  $y(t)$  стремятся к некоторому определенному циклу. Колебания носят релаксационный характер.

Стадия 2) в рассмотренной схеме (2.1.18)+(2.1.20) является автокаталитической по Z. Она тримолекулярна. Ее можно считать неэлементарной и состоящей, например, из двух реакций: 2')  $2Z \rightleftharpoons Z_2$  и 2'')  $X + Z_2 \rightarrow 3Z$ . Однако в этом случае кинетическая модель осциллятора содержит три независимых вещества. Простейший случай динамической системы на плоскости с необходимостью требует рассмотрение автокаталитической стадии 2).

Кроме простых автоколебаний, т. е. осцилляций с четко выделенным периодом и амплитудой, в каталитических реакциях может наблюдаться и более сложное динамическое поведение, когда колебания носят нерегулярный характер («хаос»). Для описания таких сложных изменений во времени скорости гетерогенных реакций в [363, 364, 413, 414] предполагается наличие воздействия реакционной среды на катализатор, что приводит к нелинейностям типа  $e^x$ . Представляется, что для интерпретации химического «хаоса» в рамках детерминированных кинетических моделей могут быть использованы и простые модели, продемонстрированные выше, а также модели реакций, протекающих на разных видах активных центров (см. [465] и главу 3 настоящей монографии). В первом случае может быть предложен следующий механизм, составленный из стадий типа (2.1.18), (2.1.20):



В (2.1.34) стадии 1)–3) отвечают простейшему автокаталитическому осциллятору (2.1.18)+(2.1.20), а стадии 4)–5) — простейшему автокаталитическому триггеру (2.1.18). Хорошо известно, что (см., например, [413]) сочетание в одной системе триггера и осциллятора может привести к сложной динамике<sup>3)</sup>.

Схеме (2.1.34) отвечает кинетическая модель

$$\dot{x}_1 = k_1 z_1 - k_{-1} x_1 - k_2 x_1 z_1^2, \quad (2.1.35)$$

$$\dot{z}_2 = k_3 z_1 - k_{-3} z_2 - k_4 z_2 + k_5 x_2 z_2^2, \quad (2.1.36)$$

$$\dot{x}_2 = k_4 z_2 - k_{-4} x_2 - k_5 x_2 z_2^2, \quad (2.1.37)$$

где  $z_1 = 1 - x_1 - x_2 - z_2$ . Система трех дифференциальных уравнений (2.1.35)–(2.1.37) в качестве подсистем (при соответствующем подборе параметров  $k_i$ ) содержит подсистему быстрых осцилляций и медленную подсистему (2.1.37), обладающую триггерными свойствами. Если  $k_4, k_{-4}, k_5 \ll k_1, k_{-1}, k_2, k_3, k_{-3}$ , то  $x_2$  будет в (2.1.35), (2.1.36) фигурировать в качестве параметра. В этом случае при медленном изменении  $x_2$  в быстрой подсистеме могут происходить

<sup>3)</sup> Для реакции каталитического окисления водорода этот подход реализован Слинько и Чумаковым в [413, 414]. Заметим, что «хаос» как квинтэссенция свободы возникает в динамических системах размерности 3 и выше. Оказывается 2 и 3 — это две большие «разницы». С топологической точки зрения движения на фазовой плоскости и в фазовом пространстве имеют принципиальное отличие. Действительно, на плоскости две любые прямые с вероятностью 1 пересекутся, а в пространстве — не пересекутся. Исключение составляют параллельные прямые, которые малым шевелением параметров переводятся в общее положение. Поэтому теорема о единственности решения системы дифференциальных уравнений (непересечение фазовых траекторий) на плоскости существенно ограничивает разнообразие поведения фазовых траекторий, а в пространстве свободы движения значительно больше.

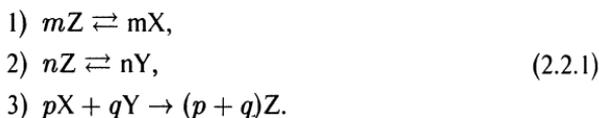
колебания вплоть до перехода  $x_2$  с одной ветви устойчивых ст. с. на другую. Такие переходы с одной ветви на другую и обратно при наличии автоколебаний в быстрой подсистеме могут иметь достаточно нерегулярный характер, что приведет к сложной картине наблюдаемого динамического поведения всей системы в целом. Здесь мы ограничимся этим общим замечанием. Анализ простейшей модели, допускающей возможность описания химического «хаоса» в кинетической области, заслуживает отдельного рассмотрения. При этом надо учесть, что в реальных условиях эксперимента существенно размывать наблюдаемые зависимости будут еще различного рода флуктуации. Кроме того, проведение нестационарного эксперимента требует специальной его организации. Так, например, несоответствие характерных времен релаксации в системе и в измерительной аппаратуре или методике измерений может привести к сложным наблюдаемым временным зависимостям.

Таким образом, в данном разделе показано, что уже в рамках простых механизмов можно описать большое разнообразие динамического поведения каталитических реакций. Знание простых схем имеет не только эвристическое значение — они могут быть использованы и при описании конкретных реакций как составные части более сложных механизмов. Заметим, что концепция простых моделей активно используется и при описании всемирно известной реакции Белоусова—Жаботинского [202]. Приведенные здесь кинетические модели, допускающие множественность ст. с. и автоколебания, могут послужить основой и при построении более сложных моделей, учитывающих дополнительные физические факторы (см. главу 3). Использование построенной системы простых моделей представляется перспективным при анализе сложной динамики каталитических процессов [169, 436, 437].

## 2.2. Число стационарных состояний для трехстадийных механизмов каталитических реакций

### 2.2.1. Трехстадийный механизм (параллельный)

В цикле работ [115, 118, 119, 456, 457, 468] были предложены трехстадийные адсорбционные каталитические механизмы, кинетические модели которых допускают множественность стационарных состояний (ст. с.) в изотермических условиях. Одним из них является трехстадийный механизм (параллельный) общего вида:



В схеме (2.2.1) указаны лишь промежуточные вещества, содержащие катализатор  $Z$ . Вещества в газовой фазе (наблюдаемые реагенты) предполагаются постоянными — их концентрации входят как множители в константы скорости соответствующих стадий схемы (2.2.1). По виду первых двух стадий схема (2.2.1) может быть названа параллельной.

Материал данного раздела непосредственно примыкает к [81] (см. также главу 2 из [169]), где для простейших механизмов вида (2.2.1), а также одного простого механизма с автокаталитической стадией, получены аналитические выражения для границ области множественности ст. с. в различных плоскостях параметров. Здесь же мы детально проанализируем возможное число ст. с. при различных соотношениях стехиометрических коэффициентов  $m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $q$  и для различных случаев обратимости первых двух стадий (2.2.1).

Заметим, что позднее наших работ [456, 457] число и устойчивость ст. с. кинетической модели, отвечающей каталитическому механизму типа (2.2.1), анализировались в [501], где дополнительно предполагалась зависимость энергий активизации отдельных стадий от степени заполнения поверхности адсорбированными веществами  $X$ ,  $Y$ . Простые механизмы, содержащие автокаталитические стадии, рассматривались в [463, 523, 524]. В работах [496, 502] частично повторены результаты [457]. Ряд каталитических механизмов, включающих в себя как стадии типа (2.2.1), так и автокаталитические стадии, и допускающих автоколебания, проанализирован в [82, 120, 228, 460, 463]. Здесь мы ограничимся рассмотрением механизмов типа (2.2.1), т. е. без автокаталитических стадий, и выделим случаи существования одного, трех и пяти ст. с. Нелинейность соответствующей кинетической модели обусловлена в этом случае лишь нелинейностью заданной схемы превращений (2.2.1).

#### Кинетическая модель

Для схемы (2.2.1) нестационарная кинетическая модель имеет вид

$$\begin{aligned}\dot{x} &= mk_1 z^m - mk_{-1} x^m - pk_3 x^p y^q, \\ \dot{y} &= nk_2 z^n - nk_{-2} y^n - qk_3 x^p y^q,\end{aligned}\quad (2.2.2)$$

где  $z = 1 - x - y$ ,  $z$ ,  $x$ ,  $y$  — концентрации  $Z$ ,  $X$ ,  $Y$  соответственно;  $k_i$  — константы скорости соответствующих стадий;  $\dot{x} = dx/dt$ ,  $\dot{y} = dy/dt$ ,  $t$  — время;  $m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $q$  — целые положительные числа.

Как обычно, решения системы (2.2.2) определены в симплексе реакции

$$S = \{(x, y) : x \geq 0, y \geq 0, x + y \leq 1\}, \quad (2.2.3)$$

который является инвариантным множеством для динамической системы (2.2.2), что гарантирует для (2.2.2) существование в  $S$ , по крайней мере, одного ст. с.

Ст. с. для (2.2.2) будем разделять на внутренние и граничные. Внутренние ст. с. лежат внутри области  $S$ , т. е.  $x > 0$ ,  $y > 0$ ,  $x + y < 1$ , а граничные ст. с. — на границе симплекса реакции  $S$ , т. е. либо  $x = 0$ , либо  $y = 0$ , либо  $x + y = 1$ .

В качестве скорости сложной реакции, протекающей по схеме (2.2.1), примем скорость третьей стадии, т. е.

$$W = k_3 x^p y^q. \quad (2.2.4)$$

Разным ст. с. соответствует, вообще говоря, разная стационарная скорость (2.2.4). Как правило, граничное ст. с. характеризуется  $W = 0$ , во внутреннем ст. с. всегда  $W > 0$ .

### Стационарные состояния

Для (2.2.2) ст. с. определяются как решения системы алгебраических уравнений

$$\begin{aligned}mk_1 z^m - mk_{-1} x^m - pk_3 x^p y^q &= 0, \\nk_2 z^n - nk_{-2} y^n - qk_3 x^p y^q &= 0, \\x + y + z &= 1.\end{aligned}\tag{2.2.5}$$

Решения (2.2.5), имеющие физический смысл, расположены в симплексе реакции (2.2.3). Именно в этой области  $S$  далее и будет проводиться оценка числа решений системы (2.2.5).

Рассмотрим ниже различные частные случаи.

**1.**  $k_{-i} = 0$ ,  $i = 1, 2$ . В этом случае (2.2.5) приобретает вид

$$\begin{aligned}mk_1 z^m - pk_3 x^p y^q &= 0, \\nk_2 z^n - qk_3 x^p y^q &= 0, \\x + y + z &= 1.\end{aligned}\tag{2.2.6}$$

Для (2.2.6) всегда существует два граничных ст. с.:

$$x_1 = 0, \quad y_1 = 1, \quad z_1 = 0,\tag{2.2.7}$$

$$x_2 = 1, \quad y_2 = 0, \quad z_2 = 0,\tag{2.2.8}$$

которым соответствует нулевое значение стационарной скорости (2.2.4). Далее будем анализировать возможность существования внутренних ст. с. системы (2.2.6).

**1.1.**  $m = n$ . При соотношении параметров

$$qk_1 = pk_2\tag{2.2.9}$$

существует целое многообразие внутренних ст. с., соединяющие на фазовом портрете системы (2.2.2) граничные ст. с. (2.2.7) и (2.2.8). Уравнение этой кривой задается в неявном виде

$$F(x, y) = mk_1(1 - x - y)^m - pk_3 x^p y^q.\tag{2.2.10}$$

Пользуясь формулой

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\partial F/\partial x}{\partial F/\partial y},$$

легко показать, что  $dy/dx < 0$ . Если, кроме того,

$$m = n = p = q,\tag{2.2.11}$$

то соответствующую (2.2.11) зависимость  $y = y(x)$  можно выписать в явном виде

$$y = \frac{1 - x}{1 + \alpha x}, \quad \alpha = \sqrt[m]{\frac{k_3}{k_1}}.\tag{2.2.12}$$

Значение стационарной скорости как функции стационарного состояния  $x$  может быть представлено как

$$W = W(x) = k_3 x^m \left( \frac{1-x}{1+\alpha x} \right)^m.$$

Очевидно,  $W(x)$  на отрезке  $[0, 1]$  неотрицательно и обращается в нуль лишь на концах отрезка, т. е.  $W(x)$  имеет на интервале  $(0, 1)$  максимум. В частности, при  $m = n = p = q = 1$  значение  $x_*$ , доставляющее максимум  $W(x)$ , определяется выражением

$$x_* = -\alpha^{-1} + \sqrt{1 + \alpha^{-2}}$$

и соответствующее значение максимальной скорости имеет вид

$$W_{\max} = W(x_*) = k_3 x_* \frac{1-x_*}{1+\alpha x_*}.$$

Заметим, что начальные условия  $x_0, y_0$ , из которых решение системы (2.2.2) стремится к соответствующим значениям  $x_*, y_*$ , могут быть получены интегрированием уравнений (2.2.2) в обратном времени с начальными условиями  $x_*, y_*$ . Значение  $y_*$  вычисляется согласно (2.2.12).

Если равенство (2.2.9) нарушено, т. е.  $pk_2 \neq qk_1$ , то внутренних ст. с. нет.

**1.2.  $m > n$ .** Покажем, что в этом случае наряду с двумя граничными ст. с. могут существовать и два внутренних ст. с.

Умножая первое и второе уравнения в (2.2.6) соответственно на  $q$  и  $p$ , после почленного вычитания имеем

$$z = \left( \frac{npk_2}{mqk_1} \right)^{1/(m-n)} = a. \quad (2.2.13)$$

Используя балансовое соотношение из (2.2.6), получаем нелинейное уравнение для определения стационарного значения  $x$

$$f(x) = x^p(b_1 - x)^q = b_2, \quad (2.2.14)$$

где

$$b_1 = 1 - a, \quad b_2 = \frac{mk_1}{pk_3} a^m.$$

Качественный характер функции  $f(x)$  характеризуется наличием максимума. Ясно, что необходимым условием существования внутренних ст. с. является выполнение неравенства  $b_1 > 0$ , т. е.

$$a < 1: \quad npk_2 < mqk_1. \quad (2.2.15)$$

Необходимое и достаточное условие существования внутренних ст. с. получим из требования  $f(x^*) \geq b_2$ , где  $x^*$  такова, что  $f'(x^*) = 0$ :

$$p^p q^q \left( \frac{b_1}{p+q} \right)^{p+q} \geq b_2. \quad (2.2.16)$$

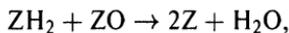
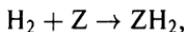
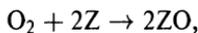
Таким образом, для существования двух внутренних ст. с. необходимо (2.2.15) и необходимо и достаточно выполнения неравенства (2.2.16). Заметим, что в общем случае для решения уравнения (2.2.14) необходимо привлекать численные методы. Однако в некоторых частных случаях оно может быть разрешено аналитически. Например, при  $p = q$  имеем

$$x_{1,2} = \frac{1}{2}b_1 \pm \sqrt{\frac{1}{4}b_1^2 + b_2^{1/p}}.$$

Стационарные значения  $y$  определяются через стационарное значение  $x$  согласно соотношению  $y = b_1 - x$ . Интересно, что стационарная скорость реакции (2.2.4), в данном случае во внутренних ст. с. одинакова и имеет значение

$$W = \frac{mk_1}{p}z^m = \frac{mk_1}{p}a^m. \quad (2.2.17)$$

Интересный случай  $n = 2$ ,  $m = p = q = 1$ , соответствующий, например, трехстадийному механизму окисления водорода



детально исследован в [115] (см. также главу 1 из [437]).

**1.3.**  $m < n$ . Этот случай с точностью до обозначений аналогичен предыдущему. Все выводы, полученные в пункте 1.2, будут справедливы и здесь, лишь только будут произведены взаимные переобозначения  $n \rightleftharpoons m$ ,  $p \rightleftharpoons q$ ,  $k_1 \rightleftharpoons k_2$ . Например, необходимые и достаточные условия существования двух внутренних ст. с. наряду с двумя граничными ст. с. записываются в соответствии с (2.2.15) следующим образом:

$$mqk_1 < npk_2, \quad p^p q^q \left( \frac{b_1}{p+q} \right)^{p+q} > b_2,$$

где

$$b_1 = 1 - a, \quad b_2 = \frac{nk_2 a^n}{qk_3}, \quad a = \left( \frac{mqk_1}{npk_2} \right)^{1/(n-m)}.$$

Стационарная скорость реакции, соответствующая ветви внутренних ст. с., представляется согласно (2.2.17) в виде

$$W = \frac{n}{q}k_2 a^n.$$

**2.**  $k_{-1} \neq 0$ ,  $k_{-2} = 0$ . Уравнения стационарности для (2.2.2) примут вид

$$\begin{aligned} mk_1 z^m - mk_{-1} x^m - pk_3 x^p y^q &= 0, \\ nk_2 z^n - qk_3 x^p y^q &= 0, \\ x + y + z &= 1. \end{aligned} \quad (2.2.18)$$

Очевидно, что здесь всегда существует одно граничное ст. с. (2.2.7). Как и ранее, будем анализировать число внутренних ст. с.

**2.1.  $m = n$ .** Из уравнений стационарности (2.2.18) легко получить равенство

$$(pk_2 - qk_1)z^m = qk_{-1}x^m, \quad (2.2.19)$$

т. е. при соотношении параметров

$$pk_2 \leq qk_1 \quad (2.2.20)$$

внутренних ст. с. нет. Однако при

$$pk_2 > qk_1 \quad (2.2.21)$$

из (2.2.18) имеем

$$z = \left( \frac{qk_{-1}}{pk_2 - qk_1} \right)^{1/m} x = \beta x. \quad (2.2.22)$$

**2.1.1.  $m > p$ .** С учетом (2.2.21), (2.2.22) из уравнений (2.2.18) получаем нелинейное уравнение для определения положительных стационарных значений  $x$ :

$$f(x) = bx^{m-p} = (1 - (1 + \beta)x)^q = g(x), \quad (2.2.23)$$

где  $b = mk_2\beta^m/(qk_3)$ . Решение уравнения (2.2.23) представляет собой точку пересечения двух кривых  $f(x)$  и  $g(x)$  на интервале  $[0, 1]$ . Очевидно, что точка пересечения всегда существует и единственна, так как  $f(x)$  монотонно растет от нуля, а  $g(x)$  монотонно падает до нуля.

Тем самым показано, что при соотношении параметров (2.2.20) существует лишь граничное ст. с., а при выполнении (2.2.21) появляется еще одно внутреннее ст. с. с нулевой скоростью реакции.

**2.1.2.  $m = p$ .** С учетом (2.2.22) из второго уравнения (2.2.18) легко получить

$$y = \left( \frac{mk_2\beta}{qk_3} \right)^{1/q}.$$

Стационарное значение  $x$  находится из балансового соотношения:

$$x = \frac{1 - y}{1 + \beta}.$$

Ясно, что для существования внутреннего ст. с. дополнительно к (2.2.21) необходимо требовать

$$y < 1: \quad mk_2\beta < qk_3.$$

**2.1.3.  $m < p$ .** В этом случае уравнение, соответствующее (2.2.23) примет вид

$$x^{p-m}(1 - (1 + \beta)x)^q = b. \quad (2.2.24)$$

Вводя обозначения

$$\beta_1 = (1 + \beta)^{-1}, \quad \beta_2 = b(1 + \beta)^{-q},$$

уравнение (2.2.24) можно представить в виде, аналогичном соотношению (2.2.14). Поэтому необходимое и достаточное условие существования двух внутренних ст. с. согласно (2.2.9) записывается в виде

$$q^q(p-m)^{p-m} \left( \frac{\beta_1}{q+p-m} \right)^{q+p-m} \geq \beta_2. \quad (2.2.25)$$

Заметим, что необходимое условие существования внутренних ст. с. (2.2.15) в данном случае автоматически выполняется, так как  $\beta_1 > 0$ . Кроме того, знак равенства в (2.2.14) и (2.2.25) означает наличие в системе негрубого ст. с., а строгое неравенство гарантирует существование двух грубых изолированных внутренних ст. с.

**2.2.  $m > n$ .** Из уравнений (2.2.18) легко видеть, что

$$x^m = (qmk_1)^{-1}(qmk_1z^m - nk_2pz^n),$$

откуда

$$x = (z^{m-n} - \bar{a})^{1/m} z^{n/m} \left( \frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/m}, \quad \bar{a} = \frac{nk_2p}{mk_1q}, \quad (2.2.26)$$

и

$$y = \frac{z^{(1-p/m)n/q}}{(z^{m-n} - \bar{a})^{p/(mq)}} \left( \frac{nk_2}{qk_3} \left( \frac{k_{-1}}{k_1} \right)^{p/m} \right)^{1/q}. \quad (2.2.27)$$

Подставляя (2.2.26) и (2.2.27) в равенство  $1 - x - y = z$ , имеем уравнение относительно  $z$ :

$$1 - z = a_1(z^{m-n} - \bar{a})^{1/m} z^{n/m} + a_2 \frac{z^{(1-p/m)n/q}}{(z^{m-n} - \bar{a})^{p/(mq)}}, \quad (2.2.28)$$

где

$$a_1 = \left( \frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/m}, \quad a_2 = \left( \frac{nk_2}{qk_3} \left( \frac{k_{-1}}{k_1} \right)^{p/m} \right)^{1/q}.$$

Ясно, что необходимым условием существования положительного решения уравнения (2.2.28) является требование

$$\bar{a} < 1: \quad nk_2p < mk_1q. \quad (2.2.29)$$

При выполнении неравенства (2.2.29) все решения (2.2.28), имеющие физический смысл, расположены в интервале  $(\bar{\alpha}, 1)$ ,  $\bar{\alpha} = (\bar{a})^{1/(m-n)}$ .

**2.2.1.  $m \leq p$ .** В этом случае (2.2.28) перепишем в виде

$$\begin{aligned} 1 - z &= a_1(z^{m-n} - \bar{a})^{1/m} z^{n/m} + \frac{a_2}{(z^{m-n} - \bar{a})^{p/(mq)} z^{n/q(p/m-1)}} = \\ &= f_1(z) + f_2(z). \end{aligned} \quad (2.2.30)$$

Очевидно, что функции  $f_1, f_2(z)$  на интервале  $(\bar{\alpha}, 1)$  являются монотонными ( $f_1$  — возрастает,  $f_2$  — убывает). Поэтому их сумма  $f_1 + f_2$  может либо

убывать, либо иметь не более одного минимума при  $z \in (\bar{\alpha}, 1)$ . Решениями уравнения (2.2.30) будут точки пересечения прямой  $1-z$  с кривой  $f_1(z)+f_2(z)$ . Таким образом, либо внутренних ст. с. нет, либо их, по крайней мере, два («грубых»), но в силу выпуклости  $f_1$  и  $f_2$  их не более двух.

**2.2.2.**  $m > p$ . Уравнение (2.2.28) аналогично (2.2.30) представим в виде

$$1 - z = f_1(z) + f_3(z),$$

где

$$f_3 = a_2 \frac{z^{(1-p/m)n/q}}{(z^{m-n} - \bar{\alpha})^{p/(mq)}}. \quad (2.2.31)$$

Ясно, что функция  $f_3(z)$  может при  $z \in (\bar{\alpha}, 1)$  иметь не более одного минимума. Поэтому выводы о числе ст. с. в случае **2.2.1** справедливы и здесь, т. е. внутренних ст. с. либо нет, либо их, по крайней мере, два (и не более, если  $f_1 + f_3$  выпукла).

**2.3.**  $m < n$ . Выразим из (2.2.18) аналогично (2.2.26), (2.2.27) стационарные значения  $x$  и  $y$  относительно  $z$ :

$$x = \left( \frac{npk_2}{qmk_{-1}} \right)^{1/m} (\bar{b} - z^{n-m})^{1/m} z,$$

$$y = \left( \frac{nk_2}{qk_3} \right)^{1/q} \left( \frac{qmk_{-1}}{npk_2} \right)^{p/(qm)} \frac{z^{(n-p)/q}}{(\bar{b} - z^{n-m})^{p/(qm)}}.$$

Уравнение относительно положительных стационарных значений  $z$  в этом случае имеет вид

$$1 - z = b_1(\bar{b} - z^{n-m})^{1/m} z + b_2 \frac{z^{(n-p)/q}}{(\bar{b} - z^{n-m})^{p/(qm)}}, \quad (2.2.32)$$

где

$$\bar{b} = \frac{qmk_1}{npk_2}, \quad b_1 = \left( \frac{npk_2}{qmk_{-1}} \right)^{1/m}, \quad b_2 = \left( \frac{nk_2}{qk_3} \right)^{1/q} \left( \frac{qmk_{-1}}{npk_2} \right)^{p/(qm)}.$$

Для того, чтобы все положительные решения (2.2.32) лежали в интервале  $(0, 1)$  необходимо требовать

$$\bar{b} < 1: \quad qmk_1 < npk_2, \quad (2.2.33)$$

что противоположно (2.2.29). При выполнении (2.2.33) все интересующие нас положительные решения (2.2.32) расположены в интервале  $(0, \bar{\beta})$ ,  $\bar{\beta} = (\bar{b})^{1/(n-m)}$ .

**2.3.1.**  $n \geq p$ . Уравнение (2.2.32) записывается как

$$1 - z = g_1(z) + g_2(z),$$

где при  $z \in (0, \bar{\beta})$  функция  $g_1$  проходит через максимум, обращаясь в ноль на концах интервала, а функция  $g_2(z)$  монотонно растет, уходя в бесконечность при  $z = \bar{\beta}$ , поэтому внутренних ст. с. либо одно, либо три (нечетное число). Вопрос о большем числе ст. с. здесь остается пока открытым.

2.3.2.  $n < p$ . Уравнение (2.2.32) записывается как

$$1 - z = g_1(z) + g_3(z),$$

где при  $z \in (0, \bar{\beta})$  функция  $g_3$  проходит через минимум, неограниченно возрастающая при приближении к концам интервала. Поэтому здесь возможно четное число ст. с.: а) внутренних ст. с. нет; б) внутренних ст. с. два; в) внутренних ст. с. четыре.

Представление уравнения стационарности в виде (2.2.32) легко позволяет подобрать параметры  $k_i$  так, чтобы было четыре внутренних ст. с. Для этого необходимо взять достаточно малое  $k_{-1}$ , которое обеспечит большое значение  $b_1$  и малое  $b_2$ .

Заметим, что всего в данном случае может быть до пяти ст. с. — одно граничное и четыре внутренних. Как будет показано далее, при  $k_{-2} > 0$  граничное ст. с. может стать внутренним и всего будет пять внутренних ст. с. В качестве ответа на вопрос о возможности большего числа ст. с. можно лишь предположительно сказать, что их не более пяти. Кроме того, выделенный случай пяти ст. с. несколько экзотичен:  $m < n < p$ , т. е., по крайней мере,  $m = 1$ ,  $n = 2$ ,  $p = 3$  и третья стадия в (2.2.1) более чем тримолекулярна. Если ограничиться  $m, n \leq 2$ ,  $p + q \leq 3$ , то ситуация более чем трех ст. с. представляется маловероятной.

3.  $k_{-2} \neq 0$ ,  $k_{-1} = 0$ . Все выводы, полученные при анализе в пункте 2, справедливы и в этом случае лишь только будет проведено взаимное переобозначение  $m \rightleftharpoons n$ ,  $p \rightleftharpoons q$ ,  $k_1 \rightleftharpoons k_2$ .

4.  $k_{-1}, k_{-2} \neq 0$ . В этом случае граничные ст. с. отсутствуют.

#### Основное утверждение

Пусть  $m = n$ , тогда при  $m \geq p$ ,  $m \geq q$  система (2.2.5) имеет в  $S$  один корень.

Доказательство этого утверждения можно найти в [103]. Там же детально проанализированы случаи  $m = 1$ ,  $n = 2$ ,  $p = q = 1$ ;  $m = n = 1$ ,  $p = 2$ ,  $q = 1$ ;  $m = q = 1$ ,  $n = p = 2$ . Показано, в частности, что может существовать до трех ст. с.

Для нахождения самих корней необходимо, как правило, численно решать систему нелинейных уравнений (2.2.5). В явном виде решения (2.2.5) можно выписать лишь в частных случаях. Пусть, например,  $n = m = p + q$ , тогда после соответствующего умножения и вычитания из (2.2.5) можно получить

$$(qk_1 - pk_2)z^m = qk_{-1}x^m - pk_{-2}y^m. \quad (2.2.34)$$

После подстановки (2.2.34) во второе уравнение системы (2.2.5) имеем

$$\alpha_1 x^{m-p} y^{-q} - \alpha_2 y^{m-q} x^{-p} = \alpha_3, \quad (2.2.35)$$

где  $\alpha_1 = qmk_{-1}k_2$ ,  $\alpha_2 = qmk_1k_{-2}$ ,  $\alpha_3 = qk_3(qk_1 - pk_2)$ .

Уравнение (2.2.35) можно представить в виде

$$u^{p+q} - \gamma_1 u^p - \gamma_2 = 0, \quad (2.2.36)$$

где  $u = x/y$ ,  $\gamma_1 = \alpha_1/\alpha_2$ ,  $\gamma_2 = \alpha_3/\alpha_1$ .

Пусть, кроме того,  $p = q$ , тогда из (2.2.36) получаем

$$x = cy, \quad c = \left( \frac{1}{2}\gamma_1 + \left( \frac{1}{4}\gamma_1^2 + \gamma_2 \right)^{1/2} \right)^{1/p}.$$

Из второго уравнения (2.2.5) имеем

$$mk_2(1 - (1 + c)y)^m = (mk_{-2} + qk_3c^p)y^m, \quad (2.2.37)$$

откуда

$$y = \left( \left( 1 + c + \frac{k_{-2}}{k_2} + \frac{qk_3c^p}{mk_2} \right)^{1/m} \right)^{-1}. \quad (2.2.38)$$

В общем случае, когда возможно несколько ст. с., для их поиска необходимо либо численно решать непосредственно систему уравнений (2.2.5), либо, используя методы исключения переменных, сводить (2.2.5) к одному уравнению относительно одной неизвестной и искать уже корни полученного полинома. Развитие методов исключения для более общей ситуации по сравнению с рассмотренной см. в разделе 1.5 и приложении.

### Выводы

Таким образом, проведен анализ числа ст. с. для трехстадийного каталитического механизма общего вида (2.2.1) — параллельная схема. Показано (основное утверждение), что необходимым условием множественности ст. с. (помимо наличия стадий взаимодействия различных промежуточных веществ) является различие кинетических порядков первых двух стадий, т. е.  $m \neq n$ . Проанализированы различные случаи, отвечающие необратимости стадий адсорбции (первой и второй) и различным соотношениям стехиометрических коэффициентов  $m, n, p, q$ . Выделены ситуации одного, трех и пяти ст. с. Ниже приведены в концентрированном виде результаты проведенного анализа.

1.  $k_{-1} = k_{-2} = 0$ . Всегда есть два граничных ст. с. (2.2.7) и (2.2.8).
  - 1.1.  $m = n$ . При  $qk_1 = pk_2$  существует целая кривая ст. с. Если  $m = p = n = q$ , то она может быть выписана в явном виде (2.2.12).
  - 1.2.  $m > n$ . Кроме двух граничных ст. с. могут существовать два внутренних ст. с., для чего необходимо  $npk_2 < mqq_1$ , более того, необходимо и достаточно выполнение неравенства (2.2.16). Внутренние ст. с. могут быть выписаны в явном виде при  $p = q$ .
  - 1.3.  $m < n$ . С точностью до переобозначений этот случай идентичен 1.2.
2.  $k_{-1} > 0, k_{-2} = 0$ . Всегда есть одно граничное ст. с. (2.2.7).
  - 2.1.  $m = n$ . При  $pk_2 \leq qk_1$  внутренних ст. с. нет.
    - 2.1.1.  $m > p$ . Существует единственное внутреннее ст. с.
    - 2.1.2.  $m = p$ . При  $mk_2\beta < qk_3$ , где  $\beta$  определено в (2.2.22), есть одно внутреннее ст. с., а при обратном неравенстве его нет.

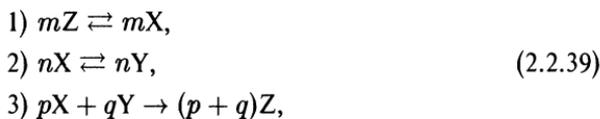
- 2.1.3.  $m < p$ . Для существования двух внутренних ст. с. (и не более) необходимо и достаточно (2.2.25). При выполнении неравенства (2.2.25) внутренних ст. с. нет.
- 2.2.  $m > n$ . Для существования внутренних ст. с. необходимо, чтобы  $pk_2p < mk_1q$ .
- 2.2.1.  $m \leq p$ . Внутренних ст. с. либо нет, либо их два (и не более).
- 2.2.2.  $m > p$ . Внутренних ст. с. либо нет, либо их, по крайней мере, два. Вопрос о большем их числе открыт.
- 2.3.  $m < n$ . Внутренние ст. с. существуют, если  $qmk_1 < pnk_2$ .
- 2.3.1.  $n \geq p$ . Внутренних ст. с. либо одно, либо три. Вопрос о большем их числе открыт.
- 2.3.2.  $n < p$ . Внутренних ст. с. либо нет, либо их два или четыре. Вопрос о большем их числе остается открытым, однако можно высказать предположение, что ст. с. в общей ситуации при  $k_{-1}, k_{-2} > 0$  и любых  $m, n, p, q$  (целых, положительных) не более пяти.
3.  $k_{-2} > 0, k_{-1} = 0$ . С точностью до переобозначений этот случай идентичен 2.
4.  $k_{-1}, k_{-2} > 0$ . Граничных ст. с. нет. Основное утверждение: при  $m = n \geq p, q$  ст. с. единственно.
- 4.1.  $m = 1, n = 2, p = q = 1$ . Существует одно либо три ст. с. Область множественности ст. с. выписана в явном виде [103].
- 4.2.  $m = n = 1, p = 2, q = 1$ . Существует одно либо три ст. с. Область трех ст. с. выписана в явном виде [103].
- 4.3.  $m = 1, n = 2, p = 2, q = 1$ . Существует одно, либо три, либо (может быть) пять ст. с. (но не более).
- 4.4.  $m = n = p = q$ . Единственное ст. с. выписывается в явном виде (2.2.38).

В заключение отметим, что для рассмотренной схемы случай пяти внутренних ст. с. представляется довольно экзотическим (например,  $m < n < p$ , т. е.  $(m = 1, n = 2, p = 3)$ ). Более того, кажется правдоподобным утверждение, что для данного механизма число ст. с. не превосходит 5 при любых  $m, n, p, q$ . Значит, наиболее типичной ситуацией в рассмотренной системе является множественность ст. с., характеризующаяся тремя ст. с.

### 2.2.2. Трехстадийный механизм (последовательный)

Выше проанализировано число стационарных состояний (ст. с.) для кинетической модели трехстадийного каталитического механизма (параллельного). Как показано в [468] (см. также главу 1 из [437]) наряду с этим механизмом существует еще один трехстадийный механизм (последовательный), допуска-

ющий множественность ст. с.



где  $m, n, p, q$  — стехиометрические коэффициенты (целые положительные числа),  $Z$  — катализатор,  $X, Y$  — промежуточные вещества. Как и выше, наблюдаемые вещества (например, газообразные реагенты) предполагаются постоянными и в схеме (2.2.39) они не фигурируют (их концентрации входят как сомножители в константы скорости соответствующих реакций схемы (2.2.39)). Области множественности ст. с. для простейшего механизма типа (2.2.39) построены в [81]. Схема (2.2.39) может быть названа последовательной в соответствии с характером первых двух стадий.

Схема (2.2.39) содержит стадию взаимодействия различных промежуточных веществ  $X$  и  $Y$  (стадия 3). Ее присутствие в детальном механизме является необходимым условием множественности ст. с. Однако ее еще не достаточно для появления нескольких ст. с. Как показывают исследования другого типового трехстадийного механизма (параллельного), для этого необходимо определенное соотношение кинетических порядков его стадий (см. также [437]). Здесь в терминах стехиометрических коэффициентов  $m, n, p, q$  будет выделены механизмы типа (2.2.39), кинетические модели которых имеют несколько ст. с., а также будет дана оценка числа этих ст. с.

#### Кинетическая модель

Схеме (2.2.39) отвечает следующая нестационарная кинетическая модель

$$\begin{aligned} \dot{y} &= nk_2x^n - nk_{-2}y^n - qk_3x^p y^q, \\ \dot{z} &= -mk_1z^m + mk_{-1}x^m + (p + q)k_3x^p y^q, \end{aligned} \quad (2.2.40)$$

где  $x = 1 - y - z$ ,  $y, z$  — концентрации  $X, Y, Z$  соответственно;  $k_i$  — константы скорости соответствующих реакций;  $\dot{y} = dy/dt$ ,  $\dot{z} = dz/dt$ ,  $t$  — время.

Решения системы двух обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений (2.2.40) определены, как и ранее, в треугольнике (симплексе реакции)

$$S_r = \{(x, y, z) : x, y, z \geq 0, x + y + z = 1\}. \quad (2.2.41)$$

Система (2.2.40) обладает тем свойством, что  $S_r$  является для нее инвариантным множеством. Это гарантирует для нее существование в  $S_r$ , по крайней мере, одного ст. с.

Как и выше, в качестве скорости реакции примем скорость стадии 3, т. е.

$$W = k_3x^p y^q. \quad (2.2.42)$$

Это отвечает предположению, что продукт выделяется в третьей стадии. Во внутреннем ст. с. стационарная скорость  $W > 0$ , а в граничном ст. с.  $W$  может быть нулевой.

*Стационарные состояния*

Ст. с. системы (2.2.40) определяются как решения уравнений

$$\begin{aligned} nk_2x^n - nk_{-2}y^n - qk_3x^py^q &= 0, \\ -mk_1z^m + mk_{-1}x^m + (p+q)k_3x^py^q &= 0, \\ x + y + z &= 1. \end{aligned} \quad (2.2.43)$$

Преобразуем (2.2.43) к виду

$$\begin{aligned} nk_2x^n - nk_{-2}y^n - qk_3x^py^q &= 0, \\ -mk_1(1-x-y)^m + mk_{-1}x^m + (p+q)k_3x^py^q &= 0. \end{aligned} \quad (2.2.44)$$

Задача состоит в нахождении числа корней системы нелинейных алгебраических уравнений (2.2.44) в треугольнике

$$S = \{(x, y) : x \geq 0, y \geq 0, x + y \leq 1\}, \quad (2.2.45)$$

которые также как и  $S_r$  будем называть симплексом реакции. Заметим, что при  $k_{-1}, k_{-2} > 0$  (2.2.44) не имеет граничных ст. с.

*Основное утверждение*

При  $p \leq n$  система (2.2.40) имеет одно внутреннее ст. с.

Доказательство можно найти в [103].

Итак, при  $p \leq n$ ,  $k_{-1}, k_{-2} > 0$  граничных ст. с. нет, а внутреннее ст. с. всегда одно. Значит множественность ст. с. нужно искать среди механизмов, для которых  $p > n$ . Именно для такого соотношения  $p$  и  $n$  и для различных частных случаев ниже будет дана оценка числа ст. с. В качестве сравнения с 2.2.1 отметим, что там основным необходимым условием множественности ст. с. было неравенство  $m \neq n$ . Здесь же  $p > n$ . Некоторая несимметричность последнего условия объясняется несимметричностью схемы (2.2.39) в отличие от схемы (2.2.1). В (2.2.39) вещества X и Y по-разному участвуют в заданной совокупности превращений. В то время как для трехстадийного каталитического механизма (параллельного) X и Y однотипно фигурируют в соответствующей схеме.

Рассмотрим теперь несколько частных случаев, отвечающих различным предложениям об обратимости стадий 1 и 2.

1.  $k_{-1} = k_{-2} = 0$ . Система (2.2.43) примет вид

$$\begin{aligned} nk_2x^n - qk_3x^py^q &= 0, \\ mk_1z^m - (p+q)k_3x^py^q &= 0, \\ x + y + z &= 1. \end{aligned} \quad (2.2.46)$$

Система (2.2.46) имеет один граничный корень  $x = z = 0, y = 1$ . Остальные корни удовлетворяют системе

$$\begin{aligned} nk_2x^{n-p} - qk_3y^q &= 0, \\ mk_1z^m - (p+q)k_3x^py^q &= 0, \\ x + y + z &= 1. \end{aligned} \quad (2.2.47)$$

Из (2.2.47) получаем

$$y^q = \frac{nk_2}{qk_3} x^{n-p}, \quad qmk_1 z^m = (p+q)nk_2 x^n.$$

Следовательно,

$$y = \left( \frac{nk_2}{qk_3} \right)^{1/q} x^{(n-p)/q} = c_1 x^{(n-p)/q},$$

$$z = g \left( \frac{nk_2(p+q)}{qmk_1} \right)^{1/m} x^{n/m} = c_2 x^{n/m}.$$

Тогда

$$x + c_1 x^{(n-p)/q} + c_2 x^{n/m} - 1 = 0.$$

Делая подстановку  $x \rightarrow x^{mq}$ , имеем

$$x^{mq} + c_1 x^{(n-p)m} + c_2 x^{nq} - 1 = 0. \quad (2.2.48)$$

Так как  $n-p < 0$ , то

$$x^{m(p+q-n)} + c_2 x^{nq+pm-mn} - x^{(p-n)m} + c_1 = 0.$$

Это уравнение имеет не более двух корней. Покажем, что возможен случай ровно двух корней. Действительно, устремляя  $k_1 \rightarrow \infty$ , получим

$$P(x) = x^{m(p+q-n)} - x^{(p-n)m} + c_1 = 0. \quad (2.2.49)$$

Найдем корень  $x_0$  производной функции (2.2.49):

$$x_0 = \left( \frac{p-n}{p+q-n} \right)^{1/(mq)}.$$

Тогда для того, чтобы уравнение (2.2.49) имело два положительных корня, необходимо и достаточно

$$P(x_0) = \left( \frac{p-n}{p+q-n} \right)^{1+(p-n)/q} - \left( \frac{p-n}{p+q-n} \right)^{(p-n)/q} + \left( \frac{nk_2}{qk_3} \right)^q < 0,$$

а этого можно всегда достигнуть уменьшая  $k_2$ . Итак, при любых  $p > n$ ,  $m$ ,  $q$  система (2.2.46) может иметь как два внутренних корня, так и ни одного такого корня.

2.  $k_{-2} = 0$ . Система (2.2.43) примет вид

$$nk_2 x^n - qk_3 x^p y^q = 0,$$

$$mk_1 z^m - mk_{-1} x^m - (p+q)k_3 x^p y^q = 0, \quad (2.2.50)$$

$$x + y + z = 1.$$

Система (2.2.50) имеет одно граничное ст. с.  $x = z = 0$ ,  $y = 1$ . Остальные корни удовлетворяют системе

$$\begin{aligned} nk_2x^{n-p} - qk_3y^q &= 0, \\ mk_1z^m - mk_{-1}x^m - (p+q)k_3x^py^q &= 0, \\ x + y + z &= 1. \end{aligned} \quad (2.2.51)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} y &= c_1x^{(n-p)/q}, \\ z &= c_3(qmk_{-1}x^m + n(p+q)k_2x^n)^{1/m}, \\ c_3 &= (mk_1q)^{-1/m}. \end{aligned}$$

Тогда уравнение на  $x$  приобретает вид

$$F(x) = x + c_1x^{(n-p)/q} + c_3(qmk_{-1}x^m + n(p+q)k_2x^n)^{1/m} - 1 = 0. \quad (2.2.52)$$

Оценим, сколько положительных корней может иметь уравнение (2.2.52). Непосредственным дифференцированием можно показать, что  $F''_{xx} > 0$  при  $n \geq m$  ( $x > 0$ ). Таким образом, при  $n \geq m$  уравнение (2.2.52) имеет не более двух положительных корней. Случай большего количества корней возможен лишь при  $p > n$  и  $n < m$ .

Можно показать [103], что если  $p \leq n$ , то система (2.2.50) не имеет внутренних ст. с.; если  $p > n$  и  $n \geq m$  или  $p + q + qn \geq n + qm$ , то (2.2.50) имеет не более двух внутренних ст. с.

3.  $k_{-1} = 0$ . Система (2.2.43) примет вид

$$\begin{aligned} nk_2x^n - nk_{-2}y^n - qk_3x^py^q &= 0, \\ mk_1z^m - (p+q)k_3x^py^q &= 0, \\ x + y + z &= 1. \end{aligned} \quad (2.2.53)$$

Система (2.2.53) имеет граничные ст. с. Все ст. с. являются внутренними. Оценка их числа в [103] сделана в рамках рассмотрения общего случая  $k_1, k_{-2} \neq 0$  для различных конкретных значений  $m, n, p, q$ .

При анализе частных случаев (так же, как и выше ограничимся рассмотрением механизмов типа (2.2.39)), для которых  $m, n \leq 2$ ,  $p + q \leq 3$ . Из основного утверждения следует, что для исследования множественности ст. с. достаточно проанализировать лишь случаи, когда  $p > n$ .

4.  $m = n = q = 1$ ,  $p = 2$ .

5.  $m = p = 2$ ,  $n = q = 1$ . Детали анализа случаев 4 и 5 можно найти в [103].

### Выводы

Таким образом, в данном разделе проведен анализ числа ст. с. для трехстадийного адсорбционного механизма общего вида (с неопределенными стехиометрическими коэффициентами), отвечающего последовательной схеме

(2.2.39). Показано (основное утверждение), что необходимым условием множественности ст. с. является неравенство  $p > n$ . Проанализированы частные случаи, отвечающие необратимости адсорбционных стадий (первой и второй) различным комбинациям стехиометрических коэффициентов  $m, n, p, q$ . Обсуждаются ситуации одного, трех и пяти внутренних ст. с. Результаты проведенного анализа приведены ниже в концентрированном виде.

Основное утверждение: при  $p \leq n$  существует единственное внутреннее ст. с.

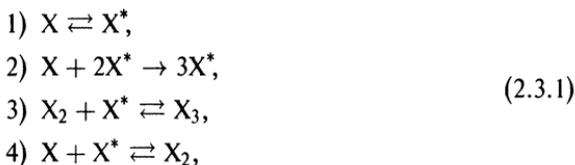
1.  $k_{-1} = k_{-2} = 0$ . Всегда есть одно граничное ст. с. Внутренних ст. с. либо нет, либо их два (не более). В явном виде написано необходимое и достаточное условие существования двух таких ст. с.
2.  $k_{-1} > 0, k_{-2} = 0$ . Всегда есть одно граничное ст. с. Если  $p \leq n$ , то внутренних ст. с. нет; если  $p > n$  и  $n \geq m$  или  $p + q + qn \geq n + qm$ , то существует два внутренних ст. с. и не более.
3.  $k_{-1} = 0, k_{-2} > 0$ . Граничных ст. с. нет. Число внутренних ст. с. оценивается так же, как и в общем случае  $k_{-1}, k_{-2} > 0$ , рассмотренном ниже.
4.  $m = n = q = 1, p = 2$ . Здесь и ниже  $k_{-1}, k_{-2} > 0$ . Граничных ст. с. нет. Внутренних либо одно, либо три. В явном виде можно выписать в пространстве параметров  $k_i$  область трех ст. с. [103].
5.  $m = p = 2, n = q = 1$ . Существует одно, три, но не более пяти ст. с. При  $k_{-2} = 0$  ст. с. одно либо три. Вопрос о пяти ст. с. в общем случае открыт.

Также, как и выше, можно высказать предположение, что последовательная схема (2.2.39) при произвольных  $m, n, p, q$  может характеризоваться не более чем пятью ст. с. При этом ситуация пяти ст. с. представляется экзотической. По крайней мере, она может быть реализована в очень узкой области параметров  $k_i$ . Значит, если в эксперименте обнаружено более трех ст. с. (пять и более) с ненулевой скоростью реакции, то для их описания необходимо привлекать схемы более сложные по сравнению с (2.2.39). Например, механизмы с большим числом стадий и реагентов. Для качественной интерпретации же трех ст. с. может оказаться достаточным использование простых трехстадийных схем.

## 2.3. Модель автоколебаний в реакции ассоциации

В работах [94, 455] предложена простейшая модель автоколебаний в реакциях ассоциации. Детальный параметрический анализ этой упрощенной модели был проведен в [335]. Здесь мы дадим более реалистичную модель и исследуем влияние различных параметров на область существования автоколебаний и их характеристики.

Рассмотрим следующую схему превращений



где  $X, X_2, X_3$  — мономер, димер и тример соответственно,  $X^*$  — возбужденная или активная форма мономера. Схеме (2.3.1) отвечает кинетическая модель

$$\begin{aligned} \dot{x} &= -k_1x + k_{-1}x^* - k_2xx^{*2} = P(x, x_2, x_3), \\ \dot{x}_2 &= -k_3x_2x^* + k_{-3}x_3 + k_4xx^* - k_{-4}x_2 = Q(x, x_2, x_3), \\ \dot{x}_3 &= k_3x_2x^* - k_{-3}x_3 = R(x, x_2, x_3), \end{aligned} \quad (2.3.2)$$

где  $x^* = 1 - x - 2x_2 - 3x_3$ ,  $x, x_2, x_3$  — концентрации веществ  $X^*, X, X_2, X_3$  соответственно,  $k_i$  — константы скорости реакций в схеме (2.3.1). Решения (2.3.2) рассматриваются в области  $S$ , задаваемой неравенствами

$$S = \{x, x_2, x_3 : x, x_2, x_3 \geq 0, x + 2x_2 + 3x_3 \leq 1\}. \quad (2.3.3)$$

Область (2.3.3) является инвариантной для системы (2.3.2), т. е. если начальные данные  $x(0), x_2(0), x_3(0) \in S$ , то для любого  $t > 0$  решения (2.3.1)  $x(t), x_2(t), x_3(t) \in S$ . Это очевидно гарантирует существование в  $S$ , по крайней мере, одного стационарного состояния (ст. с.) для (2.3.2).

#### Стационарные состояния

Ст. с. для (2.3.2) определяются согласно уравнениям

$$P(x, x_2, x_3) = 0, \quad Q(x, x_2, x_3) = 0, \quad R(x, x_2, x_3) = 0. \quad (2.3.4)$$

После несложных преобразований систему (2.3.4) можно представить в виде

$$\begin{aligned} x_3 &= \frac{k_{-4}((1-x^*)(k_1+k_2x^{*2})-k_{-1}x^*)-2k_4k_{-1}x^{*2}}{k_{-4}(k_1+k_2x^{*2})} = f(x^*), \\ x_3 &= \frac{k_3k_4x^{*2}(1-x^*)}{3k_3k_4x^{*2}+k_{-3}(k_{-4}+2k_4x^*)} = g(x^*), \\ x_2 &= \frac{k_{-3}x_3}{k_3x^*}. \end{aligned} \quad (2.3.5)$$

Ст. с. являются точками пересечения главных изоклин системы  $x_3 = f(x^*)$ ,  $x_3 = g(x^*)$  (см. рис. 2.2). Если ст. с., отвечающее  $f(x^*) = g(x^*)$ , будет единственным при  $f'(x^*) < g'(x^*)$  и, как показали расчеты, неустойчивым при достаточно малых  $k_{\pm 3}, k_{\pm 4}$ . Возможен также случай трех ст. с.

#### Параметрические зависимости

Выделим два параметра  $k_1$  и  $k_{-1}$ , остальные  $k_i$  будем считать фиксированными. Заметим, что уравнение для определения  $x^*$  в ст. с.  $f(x^*) - g(x^*) = 0$  можно представить в виде

$$F(x^*, k_1, k_{-1}) = 0, \quad (2.3.6)$$

где выделены варьируемые параметры  $k_1, k_{-1}$ . При построении параметрических зависимостей  $x^*(k_1), x^*(k_{-1})$  и, соответственно, (2.3.5)  $x_3(k_1), x_3(k_{-1}), x_2(k_1), x_2(k_{-1})$ , действуя «в лоб», можно для каждого значения  $k_1$  или  $k_{-1}$

решить нелинейное уравнение (2.3.6) относительно  $x^*$ , а затем, меняя  $k_1$ ,  $k_{-1}$ , вычислить требуемые функции. Однако следует воспользоваться спецификой (2.3.6) — параметры  $k_1$ ,  $k_{-1}$  в  $F(x^*, k_1, k_{-1})$  входят линейно. Из (2.3.6) имеем

$$k_{-1} = F_{-1}(x^*, k_1) = \frac{k_{-3}k_{-4}(1-x^*)(k_1+k_2x^{*2})}{x^*(3k_3k_4x^{*2}+k_{-3}(k_{-4}+2k_4x^*))},$$

либо

$$k_1 = F_1(x^*, k_{-1}) = \frac{k_{-1}x^*((k_{-4}+2k_4x^*)k_{-3}+3k_3k_4x^{*2})-k_{-3}k_{-4}k_2(1-x^*)x^{*2}}{k_{-3}k_{-4}(1-x^*)}. \quad (2.3.7)$$

Расчет зависимостей  $F_{-1}(x^*, k_1)$ ,  $F_1(x^*, k_{-1})$  при изменении  $x^* \in (0, 1)$  легко может быть сделан по формулам (2.3.7). Функции  $F_{-1}$ ,  $F_1$  являются обратными к искомым зависимостям  $x^*(k_{-1})$ ,  $x^*(k_1)$ .

#### Область множественности

Будем строить область множественности ст. с. на плоскости параметров  $(k_{-1}, k_1)$ . Ее граница задается системой уравнений

$$\begin{aligned} P(x, x_2, x_3, k_1, k_{-1}) &= 0, \\ Q(x, x_2, x_3, k_1, k_{-1}) &= 0, \\ R(x, x_2, x_3, k_1, k_{-1}) &= 0, \\ \Delta(x, x_2, x_3, k_1, k_{-1}) &= 0, \end{aligned} \quad (2.3.8)$$

где в отличие от (2.3.4) выделены рассматриваемые параметры  $k_1$  и  $k_{-1}$ ,  $\Delta$  — определитель матрицы Якоби системы (2.3.4). Аналогично [358] можно показать, что в ст. с.  $\text{sign } \Delta = -\text{sign } F'$ , т. е. (2.3.8) можно переписать с учетом (2.3.5) в виде

$$F(x^*, k_1, k_{-1}) = 0, \quad F'(x^*, k_1, k_{-1}) = 0. \quad (2.3.9)$$

Используя (2.3.7), второе уравнение (2.3.9) представим как

$$F'(x^*, k_1, F_{-1}(x^*, k_1)) = 0. \quad (2.3.10)$$

Из (2.3.10) в силу его нелинейности относительно  $k_1$  окончательно имеем

$$k_1 = \varphi_1(x^*), \quad (2.3.11)$$

где функция  $\varphi_1(x^*)$  при желании легко может быть записана. Значит, границу множественности ст. с. на плоскости  $(k_1, k_{-1})$  удастся выписать в явном виде:

$$k_{-1} = \varphi_{-1}(x^*), \quad k_1 = \varphi_1(x^*), \quad 0 < x^* < 1, \quad (2.3.12)$$

где  $\varphi_{-1}$  отвечает  $F_{-1}(x^*, \varphi_1(x^*))$ , а  $x^*$  меняется как параметр. Кривая (2.3.12) задает линию кратных ст. с. — одну из основных линий на параметрическом портрете исходной системы (см. приложение). Пример ее построения для различных параметров дан на рис. 2.2. Второй характерной линией параметрического портрета является линия нейтральности ст. с.

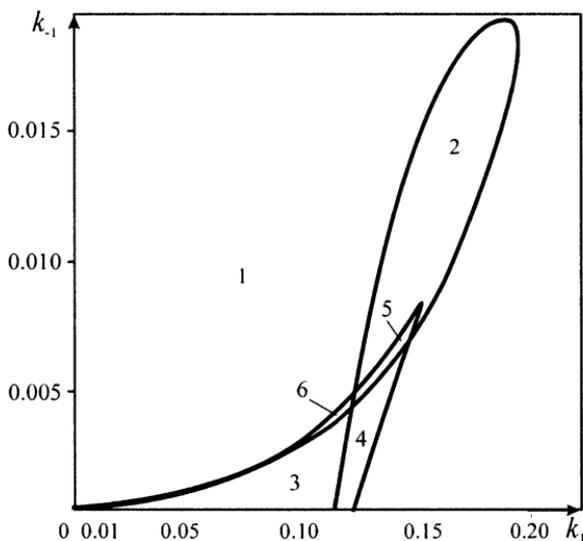


Рис. 2.2. Линии кратности ст. с.  $L_{\Delta}$  и нейтральности  $L_{\sigma}$  на плоскости  $(k_1, k_{-1})$

### Линия нейтральности

Искомая кривая задается условием, чтобы в ст. с. след матрицы Якоби исходной системы был равен нулю:  $\sigma = 0$ . Рассматривая, как и выше, плоскость параметров  $(k_1, k_{-1})$  уравнение для линии нейтральности аналогично (2.3.8) запишем в виде

$$P = Q = R = 0, \quad \sigma(x, x_2, x_3, k_1, k_{-1}) = 0. \quad (2.3.13)$$

Система четырех уравнений (2.3.13) легко сводится к двум

$$F(x^*, k_1, k_{-1}) = 0, \quad \sigma(x^*, k_1, k_{-1}) = 0. \quad (2.3.14)$$

Специфика (2.3.14) такова, что аналогично (2.3.12), ее решение можно представить в параметрическом виде

$$k_{-1} = \tilde{\varphi}_{-1}(x^*), \quad k_1 = \tilde{\varphi}_1(x^*), \quad 0 < x^* < 1,$$

где  $\tilde{\varphi}_{-1}$  отвечает  $F_{-1}(x^*, \tilde{\varphi}(x^*))$ , а  $\tilde{\varphi}_1$ , как и выше, легко получается из равенства  $\sigma(x^*, k_1, F_{-1}(x^*, k_1)) = 0$ . Пример построения линий нейтральности ст. с. приведен на рис. 2.2.

Линии кратности ст. с.  $L_{\Delta}$  и нейтральности  $L_{\sigma}$  на плоскости параметров  $(k_1, k_{-1})$  задают разбиение на области, различающиеся числом и характером устойчивости ст. с. Например, при  $k_2 = 1$ ,  $k_3 = 10^{-4}$ ,  $k_{-3} = 0,24 \cdot 10^{-4}$ ,  $k_4 = 10^{-5}$ ,  $k_{-4} = 2,45 \cdot 10^{-5}$  существует шесть областей 1–6 (рис. 2.2). Области 1, 2 соответствуют одному ст. с. типа «узел». Для области 1 это ст. с. неустойчиво, для области 2 — устойчиво. Области 3–6 отвечают трем ст. с.  $(x_{(1)}^*, x_{(2)}^*, x_{(3)}^*)$ .

### Фазовые портреты

Наглядное представление о динамическом поведении системы (2.3.2), дают ее фазовые портреты. Существованию предельного цикла (автоколебаний) соответствует случай единственного и неустойчивого ст. с. При наличии трех ст. с. инвариантная область  $S$  (2.3.3) делится входящими в седло сепаратисами на две части — области притяжения двух устойчивых ст. с. Расчеты показали, что для рассмотренной системы (2.3.2) ее решения стремятся к одному из устойчивых ст. с. Система приходит в различные устойчивые ст. с. в зависимости от того, в области притяжения какого из них находятся начальные условия. Здесь мы не касаемся анализа нелокальных бифуркаций в системе (2.3.2), например «жесткого» рождения предельного цикла. Расположение линий  $L_\Delta$  и  $L_\sigma$  дает провести анализ лишь локальных бифуркаций ст. с.

### Временные зависимости

Наиболее интересен характер изменения во времени  $t$  решений  $x$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  системы (2.3.2) для набора параметров, отвечающих автоколебаниям. При достаточно малых  $k_3$ ,  $k_{-3}$ ,  $k_4$ ,  $k_{-4}$  они имеют вид релаксационных колебаний. В течение периода колебаний выделяются два участка движения: «быстрый» отвечает переходу с одной ветви монотонности кривой  $f(x^*)$  на другую; «медленный» соответствует медленному изменению решения вдоль этих ветвей. Проведенные расчеты показали, что при увеличении  $k_3$  ( $k_3/k_{-3} = \text{const}$ ) период колебаний уменьшается, а амплитуда растет. Рост параметра  $k_4$  ( $k_4/k_{-4} = \text{const}$ ) приводит к уменьшению как периода, так и амплитуды колебаний.

Амплитуда колебаний может быть оценена априори из анализа графиков изоклин  $f(x^*)$ ,  $g(x^*)$ . Для этого достаточно найти точки, где  $f'(x^*) = 0$ . Можно дать априорные оценки и для периода колебаний. Зная значение собственного значения  $\lambda$  в ст. с., отвечающем границе области устойчивости  $L_\sigma$ , период колебаний можно вычислить согласно формуле  $t = 2\pi/|\lambda|$ .

Таким образом, мы провели параметрический анализ модели для достаточно простой схемы реакции ассоциации (2.3.1). В явном виде записаны граница области множественности ст. с. и линия кратности ст. с. Выделен случай единственного и неустойчивого ст. с., при котором существуют автоколебания. Более детальные схемы превращений для этой реакции, допускающие автоколебательные режимы протекания, могут в качестве составляющих включать рассмотренные стадии (2.3.1). Существенную роль в возникновении автоколебаний играет автокаталитическая стадия 2). Однако в расширенной системе она может быть аппроксимирована двумя стадиями без автокатализа, например, вида:



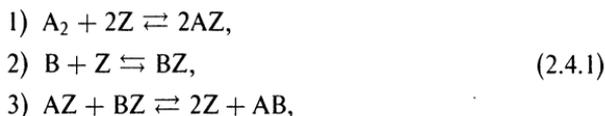
В заключение отметим, что мы здесь не только привели модель автоколебаний в реакции ассоциации, но и продемонстрировали своего рода основные этапы «обряда» параметрического анализа динамической системы: поиск ст. с., анализ их зависимостей от параметров, построение линий

бифуркаций  $L_\Delta$  и  $L_\sigma$  (параметрический портрет), фазовых портретов и соответствующих временных зависимостей. Более развернутая программа этого «обряда» в части построения параметрического портрета одной модели тоже автоколебательной каталитической реакции реализована в приложении<sup>4)</sup>.

## 2.4. Кинетический полином для простой модели каталитического триггера

Как показано в разделе 1.6, уравнения квазистационарности для промежуточных веществ могут быть представлены в виде некоторого многочлена (кинетического полинома) относительно скорости реакции. Корнями этого многочлена и будут стационарные значения скорости. Степень кинетического полинома однозначно соответствует степени исходной системы уравнений и определяется нелинейностью принятой схемы превращений. Ясно, что если кинетический полином имеет несколько корней, то некоторые из них будут отвечать стационарным состояниям (ст. с.), имеющим физический смысл. При этом знания значений стационарной скорости зачастую бывает достаточным, так как именно эта характеристика (а не концентрации промежуточных веществ) измеряема в реальном эксперименте. Поэтому с нахождением корней кинетического полинома в определенной степени может быть решена и проблема исследования множественности ст. с., рассмотренная выше в разделах 1.4, 1.5.

Здесь мы проиллюстрируем предлагаемый подход анализа множественности ст. с. на примере простейшего каталитического механизма, допускающего критические эффекты. На основе выписанного для него кинетического полинома будет проведен качественный анализ предельных случаев, отвечающих лимитированию отдельных стадий<sup>5)</sup>. Итак, рассматривается следующий 3-х стадийный адсорбционный механизм:



где  $A_2$ ,  $B$ ,  $AB$  — наблюдаемые вещества;  $AZ$ ,  $BZ$  — адсорбированные  $A$  и  $B$ ;  $Z$  — активный центр поверхности. (2.4.1) отвечает брутто уравнение  $A_2 + 2B \rightleftharpoons 2AB$  и вектор стехиометрических чисел  $(1, 2, 2)$ . В работах [115, 118, 119] было показано, что такой механизм допускает множественность ст. с. В [118] были приведены результаты численного исследования стационарных характеристик механизма (2.4.1). Здесь анализ некоторых предельных случаев для

<sup>4)</sup> Важно отметить, что как показывает проведенный анализ целого «зоопарка» простых моделей, для возникновения критических явлений необходима стадия взаимодействия различных веществ и конкуренция (разный кинетический порядок) стадий адсорбции на активные центры. Попытаемся сделать далеко идущее и «смелое» предположение: автоколебания характерны для всех динамических систем, в которых разные по своей природе субъекты конкурируют и плотно взаимодействуют друг с другом.

<sup>5)</sup> Изложение следует работе [263]

этой реакции будет проводиться на основе представления условий квазистационарности в виде полинома относительно стационарной скорости реакции  $W$  — кинетического полинома (КП). Из теории исключения следует, что коэффициенты этого полинома — полиномы относительно констант скоростей стадий и концентраций наблюдаемых веществ [129]. Обозначим  $z_1 = [Z]$ ,  $z_2 = [AZ]$ ,  $z_3 = [BZ]$ ,  $b_1 = k_1 p_A$ ,  $b_2 = k_2 p_B$ ,  $b_3 = k_3$ ,  $b_{-1} = k_{-1}$ ,  $b_{-2} = k_{-2}$ ,  $b_{-3} = k_{-3} p_{AB}$ , где  $z_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ , — концентрации поверхностных веществ;  $k_i$ ,  $i = -3, -2, -1, 1, 2, 3$ , — константы скоростей реакции механизма;  $b_i$  — веса реакций;  $p_A, p_B, p_{AB}$  — парциальные давления  $A_2, B, AB$ . Механизму (2.4.1) соответствует система уравнений квазистационарности

$$\begin{aligned} b_1 z_1^2 - b_{-1} z_2^2 &= W, \\ b_2 z_1 - b_{-2} z_3 &= 2W, \\ b_3 z_2 z_3 - b_{-3} z_1^2 &= 2W, \\ z_1 + z_2 + z_3 &= 1. \end{aligned} \quad (2.4.2)$$

Выражая из второго и четвертого уравнений  $z_3 = (b_2 z_1 - 2W)/b_{-2}$ ,  $z_2 = 1 - z_1 - z_3$  и подставляя их в первое и третье, сводим (2.4.2) к системе

$$\begin{aligned} d_{01} z_1^2 + d_{11} z_1 + d_{21} &= 0, \\ d_{02} z_1^2 + d_{12} z_1 + d_{22} &= 0, \end{aligned} \quad (2.4.3)$$

где  $d_{ij}$  даны в Приложении 1.10. Теперь, для получения КП достаточно найти результат  $R(W)$  системы (2.4.3) по переменной  $z_1$ . По известной формуле [258]:

$$R(W) = (d_{01} d_{22} - d_{21} d_{02})^2 - (d_{01} d_{12} - d_{11} d_{02})(d_{11} d_{22} - d_{21} d_{12}). \quad (2.4.4)$$

После сокращения (2.4.4) на постоянный множитель  $b_{-2}^4$  получаем

$$R(W) = B_4 W^4 + B_3 W^3 + B_2 W^2 + B_1 W + B_0 = 0, \quad (2.4.5)$$

где коэффициенты  $B_i$  даны в Приложении 1.11. Остановимся на некоторых свойствах полинома (2.4.5). Вид его свободного члена соответствует термодинамическим ограничениям на кинетику реакции: из  $W = 0$  следует условие равновесия

$$B_0 = 0: \quad b_1 b_2^2 b_3^2 - b_{-1} b_{-2}^2 b_{-3}^2 = 0. \quad (2.4.6)$$

Смысл выражения (2.4.6) аналогичен понятию «циклическая характеристика», введенному для линейных механизмов (см. [436]). Но в отличие от линейного случая, циклическая характеристика может «исчезнуть», когда какая-либо стадия необратима (для механизма (2.4.1) — первая или вторая — см. Приложение 1). КП для случаев лимитирования стадий 1), 2), 3) механизма (2.4.1) приведен в [263]. Здесь лишь заметим, что  $B_1$  исходного КП равен сумме соответствующих коэффициентов полиномов, отвечающих разным случаям лимитирования, а суммы других коэффициентов этих полиномов являются компонентами соответствующих коэффициентов полинома (2.4.5). Эти аддитивные свойства можно использовать для получения условий лимитирования

стадий. Следует отметить, что указанные свойства коэффициентов КП справедливы для произвольного одномаршрутного механизма.

Рассмотрим теперь некоторые предельные случаи. Асимптотики КП и уравнения стационарности, а также их физических решений при  $b_1 \rightarrow \infty$ ,  $b_2 \rightarrow \infty$ ,  $b_{-1} \rightarrow \infty$ ,  $b_{-2} \rightarrow \infty$ ,  $b_{-3} \rightarrow \infty$  приведены в [263]. В частности удается показать, что зависимости стационарной скорости реакции от парциальных давлений  $p_A$  и  $p_B$  должны иметь максимум. При достаточно большой обратимости адсорбционных стадий механизма (2.4.1) он ведет себя как ударный: параметрические зависимости скорости реакции имеют насыщение. Удается в явном виде записать минимальное значение скорости, достигаемое при торможении реакции (2.4.1) продуктом [263].

Рассмотрим асимптотику  $b_3 \rightarrow \infty$ . КП и уравнение стационарности имеют вид:

$$(4(b_1 - b_{-1})W^2 + b_2(4b_{-1} - b_2)W - b_{-1}b_2^2)(b_1(b_{-2} + 2W)^2 - (b_{-2} + b_2)^2W) = 0, \quad (2.4.7)$$

$$2b_1z_2^2(2(b_1 - b_{-1})z_2^2 + (b_2 - 4b_1)z_2 + 2b_1 - b_2) = 0. \quad (2.4.8)$$

Для решения (2.4.8)  $z_2 = 0$  получаем уравнение относительно  $z_1$ :

$$g(z_1) = 2b_1z_1^2 - (b_2 + b_{-2})z_1 + b_{-2} = 0. \quad (2.4.9)$$

Уравнение (2.4.9) имеет два корня на интервале  $[0, 1]$ , если

$$g(1) > 0, \quad 0 \leq z_{1 \min} \leq 1, \\ g(z_{1 \min}) < 0, \quad \text{где } z_{1 \min} = \frac{b_{-2} + b_2}{4b_1}. \quad (2.4.10)$$

Тогда имеем

$$b_1 > \frac{b_2}{2}, \quad b_2 > b_{-2}, \\ b_1 \geq \frac{b_2 + b_{-2}}{4}, \quad \iff \\ b_4 < \frac{(b_2 + b_{-2})^2}{8b_{-2}}, \quad \frac{b_2}{2} \leq b_1 \leq \frac{(b_2 + b_{-2})^2}{8b_{-2}}. \quad (2.4.11)$$

Ст. с. поверхности:

$$[AZ]_{1,2} = 0, \quad [BZ]_{1,2} = 1 - \frac{b_2 + b_{-2} \pm \sqrt{(b_2 + b_{-2})^2 - 8b_{-2}b_1}}{4b_1}.$$

Значения стационарной скорости реакции находим из (2.4.7):

$$W_{1,2} = \frac{(b_2 + b_{-2})^2 - 4b_{-2}b_1 \pm (b_2 + b_{-2})\sqrt{(b_2 + b_{-2})^2 - 8b_{-2}b_1}}{8b_1}. \quad (2.4.12)$$

Второе семейство решений, получающееся из (2.4.7), соответствует корням полинома в (2.4.8). При этом  $[BZ] = 0$ . Простой анализ показывает, что

$b_1 \geq b_2/2$  есть необходимое и достаточное условие существования физического решения. В этом случае ст. с. поверхности:

$$[AZ]_3 = \frac{4b_1 - b_2 - \sqrt{b_2^2 - 8b_{-1}b_2 + 16b_{-1}b_1}}{4(b_1 - b_{-1})}, \quad [BZ]_3 = 0.$$

Из (2.4.7) находим стационарную скорость реакции:

$$W_3 = -2b_{-1}b_2 \left( b_2 - 4b_{-1} - \sqrt{16b_{-1}b_1 - b_2(8b_{-1} - b_2)} \right)^{-1}. \quad (2.4.13)$$

Из совместного рассмотрения решений  $W_{1,2}$  и  $W_3$  следует, что механизм (2.4.1) имеет при  $b_3 \rightarrow \infty$  множественность ст. с. в области (2.4.11); в других областях имеет место одно ст. с. Влияние температуры на область множественности зависит от соотношения между энергиями активации  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_{-2}$  (см. [263]). Могут реализовываться разные варианты смещения области множественности ст. с. при изменении температуры. Эти особенности ее смещения при изменении температуры могут быть использованы для предварительной оценки энергий активации. КП (2.4.7) позволяет просто строить зависимости стационарной скорости реакции  $W$  от параметров. Относительно  $b_1$  имеем:

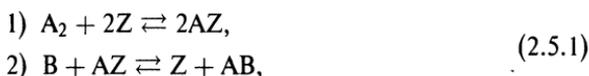
$$b_1 = \frac{b_{-2} + b_2)^2 W}{(b_{-2} + 2W)^2}, \quad b_1 = b_{-1} + \frac{b_{-1}b_2^2 - b_2(4b_{-1} - b_2)W}{4W^2}.$$

Для достаточно больших  $b_3$  эта поверхность стационарной скорости реакции  $W(b_1, b_2)$  легко анализируется в терминах теории катастроф [331]. Сечения этой поверхности дают изломы в зависимости стационарной скорости от параметров. Подобные изломы наблюдались в [259]. Отметим, что изломы могут иметь место и при одном ст. с. Причина их появления — большая константа скорости стадии взаимодействия адсорбированных веществ. КП позволяет находить и исследовать также и «нефизические» ст. с., знание которых иногда полезно для понимания динамики системы в физической области изменения переменных [476]. Детали анализа конкретного кинетического полинома (2.4.5), отвечающего рассмотренной схеме превращений, можно найти в нашей работе [263].

## 2.5. Линейные времена релаксации для типовых нелинейных механизмов

В разделе 2.2 дано описание ряда типовых механизмов, допускающих критические эффекты (множественность стационарных состояний (ст. с.), гистерезисы, автоколебания, медленные релаксации и т. п.). Здесь мы проведем качественный анализ линейной релаксации (см. раздел 1.7) для таких моделей в некоторых предельных случаях [105].

1. Рассмотрим простейший нелинейный ударный механизм



где  $A_2$ ,  $B$  — газофазные реагенты;  $Z$ ,  $AZ$  — активный центр и адсорбированное  $A$ ;  $k_i$  — константы скоростей стадий. Для механизма (2.5.1) можно получить явные выражения для динамики поверхностных веществ. Имеем:

$$\begin{aligned} \dot{z} &= -2(b_1 - b_{-1})z^2 - (4b_{-1} + b_2 + b_{-2})z + b_2 + 2b_{-1}, \\ z(0) &= z_0, \end{aligned} \quad (2.5.2)$$

где  $z(t) = [Z]$ ,  $b_1 = k_1 c_A$ ,  $b_{-1} = k_{-1}$ ,  $b_2 = k_2 c_B$ ,  $b_{-2} = k_{-2} c_{AB}$  ( $c_A$ ,  $c_B$ ,  $c_{AB}$  — концентрации  $A_2$ ,  $B$ ,  $AB$ ),  $z_0$  — начальное значение  $z$ ,  $\dot{z} = dz/dt$ ,  $t$  — время. Тогда

$$z(t) = \frac{z_2 - z_1 \gamma \exp\{-\lambda t\}}{1 - \gamma \exp\{-\lambda t\}}, \quad (2.5.3)$$

где

$$\begin{aligned} \lambda &= \sqrt{(b_2 + b_{-2})^2 + 8(b_{-1}b_{-2} + b_1b_2) + 16b_{-1}b_1}, \\ z_{1,2} &= \frac{\pm\lambda - (4b_{-1} + b_2 + b_{-2})}{4(b_1 - b_{-1})}, \quad \gamma = \frac{z_0 - z_2}{z_0 - z_1}. \end{aligned}$$

Из формулы (2.5.3) следует, что при  $t \rightarrow \infty$   $z = z_2$ , т. е.  $z_2$  — ст. с. модели (2.5.2). Отметим, что характерное время  $1/\lambda$  убывает при возрастании любого из  $b_i$ . Для времени релаксации поверхности, определяемого по формуле

$$\tau = (z_0 - z_2)^{-1} \int_0^{\infty} (z(t) - z_2) dt,$$

имеем

$$\tau = \frac{2}{\lambda(F - 1)} \ln \left( \frac{1 + F}{2} \right), \quad (2.5.4)$$

где  $F = \lambda^{-1}(4(b_1 - b_{-1})z_0 + 4b_{-1} + b_2 + b_{-2})$ . При  $b_1 = b_{-1}$  или  $b_2 \rightarrow \infty$  или  $b_{-2} \rightarrow \infty$   $\tau = \lambda^{-1}$ . При  $z_0 = 0$  и больших  $b_1$  (или  $z_0 = 1$  и больших значениях  $b_{-1}$ )  $\tau = 2\lambda^{-1} \ln 2$ .

2. Рассмотрим теперь трехстадийный механизм (2.4.1). В предположении постоянства концентрации  $A_2$ ,  $B$  и  $AB$  механизму (2.4.1) отвечает нестационарная кинетическая модель

$$\dot{x} = 2b_1z^2 - 2b_{-1}x^2 - b_3xy + b_{-3}z^2, \quad (2.5.5)$$

$$\dot{y} = b_2z - b_{-2}y - b_3xy + b_{-3}z^2, \quad (2.5.6)$$

где  $b_1 = k_1 c_A$ ,  $b_{-1} = k_{-1}$ ,  $b_2 = k_2 c_B$ ,  $b_{-2} = k_{-2}$ ,  $b_3 = k_3$ ,  $b_{-3} = k_{-3} c_{AB}$ ,  $x$ ,  $y$  — степени покрытия поверхности катализатора  $Z$  адсорбированными веществами  $AZ$ ,  $BZ$ ;  $z = 1 - x - y$ . Система (2.5.5), (2.5.6) допускает множественность ст. с., хотя описывать автоколебаний не может (для нее выполняется критерий Бендиксона отсутствия предельных циклов). Рассмотрим случай  $k_3 \rightarrow \infty$ , т. е.  $b_3 \gg b_i$ ,  $i = 1, 2, -1, -2, -3$ . Такая асимптотика выбрана из тех соображений,

что при достаточно больших значениях  $k_3$  сохраняются основные топологические свойства стационарного множества модели (2.5.5), (2.5.6), имеющие место в общем случае. Условия множественности ст. с. имеют вид

$$\frac{1}{2}b_2 \leq b_1 \leq \frac{\frac{1}{8}(b_2 + b_{-2})^2}{b_{-2}}, \quad b_2 \geq b_{-2}. \quad (2.5.7)$$

Ст. с. поверхности:

1)  $b_j$  удовлетворяют (2.5.7):

$$x_1 = 0, \quad y_1 = 1 - \frac{1}{4b_1} \left( b_2 + b_{-2} + \sqrt{(b_2 + b_{-2})^2 - 8b_{-2}b_1} \right). \quad (2.5.8)$$

2)  $b_j$  удовлетворяют (2.5.7) или  $b_1 < b_2/2$ :

$$x_2 = 0, \quad y_2 = 1 - \frac{1}{4b_1} \left( b_2 + b_{-2} - \sqrt{(b_2 + b_{-2})^2 - 8b_{-2}b_1} \right). \quad (2.5.9)$$

3)  $b_1 > b_2/2$ :

$$x_3 = 2(2b_1 - b_2) \left( 4b_1 - b_2 + \sqrt{b_2^2 + 8b_{-1}(2b_1 - b_2)} \right)^{-1}, \quad y_3 = 0. \quad (2.5.10)$$

При  $b_3 \rightarrow \infty$  модель можно представить в виде:

$$\frac{dv}{d\tau} = 2(1 - v - 2y)^2 - 2\frac{b_{-1}}{b_1}(v + y)^2 - \frac{b_2}{b_1}(1 - v - 2y) + \frac{b_{-2}}{b_1}y, \quad (2.5.11)$$

$$\varepsilon \frac{dy}{d\tau} = \varepsilon \frac{b_2}{b_1}(1 - v - 2y) - \varepsilon \frac{b_{-2}}{b_1}y - (v + y)y, \quad (2.5.12)$$

где  $v = x - y$ ,  $\varepsilon = b_1/b_3 \rightarrow 0$ ,  $\tau = b_1 t$ . При больших временах  $t$  решения системы (2.5.11), (2.5.12) можно записать в виде (2.5.3) с заменой  $z$  на  $x$  или  $y$  соответственно. Для решения (2.5.11), соответствующего  $y = 0$ ,

$$\lambda = \sqrt{b_2^2 + 8b_{-1}(2b_1 - b_2)},$$

а для  $x = 0$

$$\lambda = \sqrt{(b_2 + b_{-2})^2 - 8b_{-2}b_1}.$$

Решение (2.5.3) при  $y_0 < y_1$   $y(t)$  может выйти за пределы  $[0, 1]$ . Таким образом,  $y_0 > y_1$  является необходимым условием области притяжения ст. с. При малых временах  $t$  в широких пределах изменения начальных условий имеем:  $\dot{x} = \dot{y} = -b_3xy$ , что соответствует начальному прямолинейному участку на фазовом портрете:  $x = y + x_0 - y_0$ . С учетом выше сказанного сепаратриса при  $k_3 \rightarrow \infty$  близка к прямой  $x = y + x_1 - y_1$ .

Характеристическое уравнение для системы (2.5.5), (2.5.6) имеет вид:

$$\lambda^2 + a_1\lambda + a_0 = 0, \quad (2.5.13)$$

$$\begin{aligned}
 a_1 &= (b_3 + 4b_{-1} - 4b_1 - 4b_{-2})x + (b_3 - 4b_1 - 4b_{-3})y + b_2 + b_{-2} + 4(b_1 + b_{-3}), \\
 a_0 &= 4(b_{-1}b_3 - b_1b_3 - 2b_{-1}b_{-3})x^2 + 4b_1b_3y^2 - 8b_{-1}b_{-3}xy + \\
 &\quad + (4b_{-1}(b_2 + b_{-2}) + 8b_{-1}b_{-3} + 4b_1b_3 - b_2b_3 - 2b_{-2}b_3 - 4b_{-2}b_1)x + \\
 &\quad + (b_3(b_2 + b_{-2}) - 2b_{-2}b_{-3} - 4b_{-2}b_1 - 4b_1b_3)y + 2b_{-2}(b_3 + 2b_1).
 \end{aligned}$$

При  $b_3 \rightarrow \infty$  имеем:

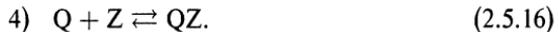
$$\begin{aligned}
 \lambda^2 + b_3(x_i + y_i)\lambda + b_3(4(b_{-1} - b_1)x_i^2 + 4b_1y_i^2 + \\
 + (4b_1 - b_2)x_i + (b_2 + b_{-2} - 4b_1)y_i) = 0, \quad i = 1, 2, 3.
 \end{aligned} \quad (2.5.14)$$

Тогда

$$\begin{aligned}
 \lambda_{1(i)} &= \sqrt{(b_2 + b_{-2})^2 - 8b_{-2}b_1}, \quad \lambda_{1(2)} = -\lambda_{1(1)}, \\
 \lambda_{1(3)} &= \sqrt{b_2^2 + 8b_{-1}(2b_1 - b_2)}, \quad \lambda_{2(i)} = -b_3(x_i + y_i), \quad i = 1, 2, 3.
 \end{aligned} \quad (2.5.15)$$

Таким образом, как и в общем случае (см., например, [119]) ст. с. 1 — седло, а ст. с. 2, 3 — устойчивые узлы. Следует отметить, что большие собственные значения  $\lambda_{2(i)}$  пропорциональны доле занятой поверхности катализатора. Из асимптотики  $b_3 \rightarrow \infty$  следует также высокая чувствительность  $\lambda_{1(i)}$  к изменению  $b_1$ , наблюдаемая в окрестности левой бифуркации.

3. Добавим к механизму (2.4.1) буферную стадию



Механизму (2.4.1)+(2.5.16) отвечает кинетическая модель

$$\begin{aligned}
 \dot{x} &= 2b_1z^2 - 2b_{-1}x^2 - b_3xy + b_{-3}z^2, \\
 \dot{y} &= b_2z - b_{-2}y - b_3xy + b_{-3}z^2, \\
 \dot{q} &= b_4z - b_{-4}q,
 \end{aligned}$$

где  $z = 1 - x - y - q$ ,  $q$  — степень покрытия поверхности катализатора адсорбированным веществом QZ,  $b_4 = k_4c_Q$ ,  $b_{-4} = k_{-4}$ . Эта система уравнений допускает единственное и неустойчивое ст. с., что гарантирует в данном случае существование автоколебаний.

Условия (2.5.7) и формулы для ст. с. поверхности (2.5.8)–(2.5.10) остаются в силе с точностью до замены  $b_2$  на  $B_2 = b_2b_{-4}/(b_4 + b_{-4})$  и  $b_1$  на  $B_1 = b_1b_{-4}^2/(b_4 + b_{-4})^2$ .

Характеристическое уравнение для механизма (2.4.1)+(2.5.16) имеет вид:

$$\lambda^3 + a_2\lambda^2 + a_1\lambda + a_0 = 0, \quad (2.5.17)$$

$$\begin{aligned}
 a_2 &= 4b_1(1 - x_i - y_i - q_i) + 4b_{-1}x_i + b_2 + b_{-2} + b_4 + b_{-4} + b_3(x_i + y_i), \\
 a_1 &= 4b_1(b_{-2} + b_{-4})(1 - x_i - y_i - q_i) + 4b_{-1}(b_2 + b_{-2} + b_4 + b_{-4})x_i + \\
 &\quad + b_{-2}(b_4 + b_{-4}) + b_{-4}b_2 + b_3((b_2 + b_{-2} + b_4 + b_{-4})y_i +
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + (b_4 + b_{-4} + b_2)x_i + 4b_{-1}x_i^2 + 4b_1(1 - x_i - y_i - q_i)(x_i - y_i), \\
a_0 = & 4b_{-1}(b_{-2}b_4 + b_{-4}(b_2 + b_{-2}))x_i + 4b_{-2}b_{-4}b_1(1 - x_i - y_i - q_i) + \\
& + b_3(4b_{-4}b_1(1 - x_i - y_i - q_i)(x_i - y_i) + (4b_{-1}(b_4 + b_{-4})x_i^2 + \\
& + b_{-2}b_4 + b_{-4}(b_2 + b_{-2}))y_i - b_{-4}b_2x_i).
\end{aligned}$$

Анализ уравнения (2.5.17) показывает, что при  $k_3 \rightarrow \infty$ , как и для механизма (2.4.1), имеется одно большое по модулю отрицательное собственное значение

$$\lambda_3 = -b_3(x_i - y_i), \quad (2.5.18)$$

а малые собственные значения  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  определяются из уравнений:

$$\begin{aligned}
\lambda^2 + (b_2 + b_{-2} + b_4 + b_{-4} - 4b_1z_i)\lambda + \\
+ b_{-2}b_4 + b_{-4}(b_2 + b_{-2} - 4b_1z_i) = 0, \quad i = 1, 2,
\end{aligned} \quad (2.5.19)$$

$$\begin{aligned}
\lambda^2 + (b_4 + b_{-4} - b_2 + 4b_{-1}x_3 + 4b_1z_3)\lambda + \\
+ 4b_{-4}b_1z_3 + 4b_{-1}(b_4 + b_{-4})x_3 - b_{-4}b_2 = 0,
\end{aligned} \quad (2.5.20)$$

где  $z_i = b_{-4}(1 - x_i - y_i)/(b_4 + b_{-4})$ ,  $i = 1, 2, 3$ .

Уравнения (2.5.19), (2.5.20) определяют тип ст. с.:

1) ст. с. 1:

$$b_{-2}b_4 + b_{-4}(b_2 + b_{-2} - 4b_1z_1) = -\sqrt{(b_{-4}b_2 + b_{-2}(b_4 + b_{-4}))^2 - 8b_{-2}b_{-4}^2b_1} < 0.$$

Поэтому ст. с. 1 — седло-узел с  $\lambda_1 > 0$ ,  $\lambda_2 < 0$ ,  $\lambda_3 < 0$ .

2) ст. с. 2:

$$\begin{aligned}
b_{-2}b_4 + b_{-4}(b_2 + b_{-2} - 4b_1z_2) &= \sqrt{(b_{-4}b_2 + b_{-2}(b_4 + b_{-4}))^2 - 8b_{-2}b_{-4}^2b_1} > 0, \\
\text{sign}(b_2 + b_{-2} + b_4 + b_{-4} - 4b_1z_2) &= \\
= \text{sign} \left( b_4 + b_{-4} + \frac{b_{-2}b_4}{b_{-4}} + \sqrt{b_2 + b_{-2} \left( 1 + \frac{b_4}{b_{-4}} \right)^2 - 8b_{-2}b_1} \right).
\end{aligned}$$

Условия устойчивости ст. с. 2:

$$b_{-2} > \frac{b_{-4}(b_4 + b_{-4})}{b_4}, \quad (2.5.21)$$

$$b_1 < b_1^* = (b_{-4}b_2 + b_{-2}(b_4 + b_{-4}))^2 - \frac{(b_{-2}b_4 - b_{-4}(b_4 + b_{-4}))^2}{(8b_{-2}b_{-4}^2)}. \quad (2.5.22)$$

При  $b_1 = b_1^*$  и выполнении условия (2.5.21) ст. с. 2 имеет чисто мнимые собственные значения и возможны автоколебания:

$$\left. \frac{\partial \text{Re } \lambda}{\partial b_1} \right|_{b_1=b_1^*} = 2b_{-2}(b_{-2}b_4 - b_{-4}(b_4 + b_{-4}))^{-1/2},$$

т. е. выполнены условия теоремы Хопфа [282]. Знак дискриминанта (2.5.19) определяется знаком выражения:

$$D = 16b_1^2 z_2^2 - 8b_1(b_2 + b_{-2} + b_4 + b_{-4})z_2 + \\ + (b_2 + b_{-2} + b_4 + b_{-4})^2 - (4b_{-2}b_4 + b_{-4}(b_4(b_2 + b_{-2}))).$$

То есть,  $D < 0$  при  $z_{2(1)} < z_2 < z_{2(2)}$ , где

$$z_{2(1,2)} = \frac{1}{4b_1} \left( b_2 + b_{-2} + b_4 + b_{-4} \pm 2\sqrt{b_4(b_{-2} - b_{-4})} \right), \quad b_{-2} \geq b_{-4}.$$

При  $b_{-2} < b_{-4}$  ст. с. 2 — устойчивый узел. После подстановки получаем условие:  $b_1^{**} \leq b_1 \leq b_1^{***}$ , где

$$b_1^{**} = \frac{(b_{-4}b_2 - b_{-2}(b_4 + b_{-4}))^2 - (b_{-4} + \sqrt{b_4(b_{-2} - b_{-4})})^4}{8b_{-2}b_{-4}^2}, \\ b_1^{***} = \frac{(b_{-4}b_2 - b_{-2}(b_4 + b_{-4}))^2 - (b_{-4} - \sqrt{b_4(b_{-2} - b_{-4})})^4}{8b_{-2}b_{-4}^2}.$$

3) ст. с. 3: для коэффициентов уравнения (2.5.20) имеем неравенства

$$a_0 = 4b_{-4}b_1z_3 + 4b_{-1}(b_4 + b_{-4})x_3 - b_{-4}b_2 = \\ = \sqrt{b_2^2b_{-4}^2 + 8b_{-1}b_{-4}(2b_{-4}b_1 - b_2(b_4 + b_{-4}))} > 0, \\ a_1 = b_4 + b_{-4} - b_2 + 4b_{-1}x_3 + 4b_1z_3 = \\ = (b_{-4}(b_4 + b_{-4})(4b_{-4}b_1 - b_2(b_4 + b_{-4})) + b_{-4}b_2^2(b_4 + b_{-4}) + \\ + 8b_{-1}b_{-4}(2b_{-4}b_1 - b_2(b_4 + b_{-4})) + a_0((b_4 + b_{-4})^2 + 4b_{-4}b_1 - \\ - b_2(b_4 + b_{-4}))) / (b_{-4}(4b_{-4}b_1 - b_2(b_4 + b_{-4})) + (b_4 + b_{-4})a_0) > 0,$$

так как условие существования ст. с. 3 (см. (2.5.10)) представляет собой неравенство

$$b_1 > \frac{1}{2} b_2 \left( 1 + \frac{b_4}{b_{-4}} \right).$$

Значит ст. с. 3 всегда устойчиво. Можно показать, что  $a_1^2 > 4a_0$ :

$$a_1 - 2\sqrt{a_0} \sim (4b_{-4}b_1 - b_2(b_4 + b_{-4}))(b_{-4}b_4 + (b_{-4} - \sqrt{a_0})^2) + \\ + b_{-4}b_4b_2^2 + a_0(\sqrt{a_0} - b_4 - b_{-4})^2 > 0.$$

Таким образом, при  $b_3 \rightarrow \infty$  ст. с. 3 — устойчивый узел.

На рис. 2.3. приведена бифуркационная диаграмма механизма (2.4.1) + (2.5.16) в координатах  $(b_1, b_2)$  для случая  $b_{-2} > b_{-4}(b_4 + b_{-4})/b_4$ . Рисунок позволяет дать следующую классификацию типов ст. с.: области  $b_2 01r75$  и  $012341$  — одно ст. с. (устойчивый узел);  $12S67r$  — одно ст. с. (устойчивый фокус);  $23q56S$  — одно ст. с. (неустойчивый фокус  $\lambda_3 < 0$ );  $345q$  — одно ст. с.

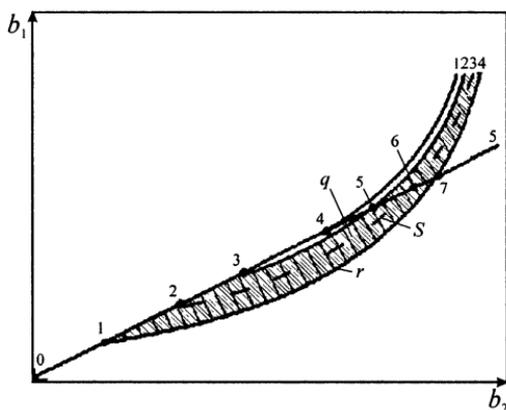


Рис. 2.3. Бифуркационная диаграмма для механизма (2.4.1) + (2.5.8)

(седло-узел,  $\lambda_{1,2} > 0$ ,  $\lambda_3 < 0$ ); 1452 — три ст. с. (одно — седло-узел,  $\lambda_{1,2} > 0$ ,  $\lambda_3 < 0$ ; второе — седло-узел  $\lambda_1 > 0$ ,  $\lambda_{2,3} < 0$ ; третье — устойчивый узел); 2563 — три ст. с. (каждое — неустойчивый фокус,  $\lambda_3 < 0$ ); 3674 — три ст. с. (каждое — устойчивый фокус); 475 — три ст. с. (каждое — устойчивый узел).

Уравнения кривых на рис. 2.3 следующие:

- 1)  $b_1 = \alpha^{-1}\beta^2$ ,
- 2)  $b_1 = \alpha^{-1}(\beta^2 - (b_{-4} - \sqrt{b_4(b_{-2} - b_{-4})})^4)$ ,
- 3)  $b_1 = \alpha^{-1}(\beta^2 - (b_{-2}b_4 - b_{-4}(b_4 + b_{-4}))^2)$ ,
- 4)  $b_1 = \alpha^{-1}(\beta^2 - (b_{-4} + \sqrt{b_4(b_{-2} - b_{-4})})^4)$ ,
- 5)  $b_1 = \alpha^{-1}b_2\left(1 + \frac{b_4}{b_{-4}}\right)$ ,

где  $\alpha = 8b_{-2}b_{-4}^2$ ,  $\beta = b_{-1}b_2 + b_{-2}(b_4 + b_{-4})$ .

Координаты точек 1–7 следующие:

- 1)  $b_2 = (\sqrt{b_4} - \sqrt{b_{-2} - b_{-4}})^2$ ,
- 2)  $b_2 = b_{-2} + b_4 + b_{-4}$ ,
- 3)  $b_2 = (\sqrt{b_4} + \sqrt{b_{-2} - b_{-4}})^2$ ,
- 4)  $b_2 = b_{-2}\left(1 + \frac{b_4}{b_{-4}}\right)$ .
- 5)  $b_2 = b_{-2}\left(1 + \frac{b_4}{b_{-4}}\right) + \frac{(b_{-4} - \sqrt{b_4(b_{-2} - b_{-4})})^2}{b_{-4}}$ ,
- 6)  $b_2 = b_{-2}\left(1 + \frac{2b_4}{b_{-4}}\right) - b_4 - b_{-4}$ ,
- 7)  $b_2 = b_{-2}\left(1 + \frac{b_4}{b_{-4}}\right) + \frac{(b_{-4} + \sqrt{b_4(b_{-2} - b_{-4})})^2}{b_{-4}}$ ,

Из рис. 2.3 видно, что в области  $23q56S$  имеет место единственное неустойчивое ст. с. и, следовательно, автоколебания. Автоколебания наблюдаются в окрестности ст. с. 2 с малым значением стационарной скорости реакции. Аналогичная картина имела место в работе [524] для механизма с автокаталитической стадией. Период автоколебаний  $T$  можно оценить с помощью формулы [282]:

$$T = \frac{2\pi}{|\lambda|_{b_1=b_1^*}} = \frac{2\pi}{\sqrt{b_{-2}b_4 - b_{-4}(b_4 + b_{-4})}}, \quad b_3 \rightarrow \infty \quad (2.5.23)$$

В случае единственного ст. с. автоколебания могут рождаться либо из неустойчивого фокуса, либо из седло-узла (рис. 2.3). Непосредственные расчеты показывают, что формула (2.5.23) дает значение периода, близкое к точному. В области множественности ст. с. наличие ст. с. чисто мнимыми собственными значениями не гарантирует автоколебаний. Однако расчеты показали, что в этом случае могут быть колебания малой амплитуды. Полная классификация фазовых портретов кинетической модели для механизма (2.4.1)+(2.5.16) дана в приложении, мы же даем здесь классификацию лишь особых точек.

Зависимости  $\lambda_i(b_i)$  совпадают с предсказанными всюду, за исключением окрестности сопряжения ст. с. 2 и 3 или, в случае множественности ст. с. — окрестности сопряжения ст. с. 1 и 3. Это объясняется тем, что при конечном  $k_3$  кривая 3 имеет петлеобразный характер, а при  $k_3 \rightarrow \infty$  вторая ветвь петли сливается с прямой 5. В сечении  $PP$  на рис. 2.3 это проявляется в том, что зависимости  $\lambda_i$  для ст. с. 2 и 3 сопрягаются между собой переходом через комплексную область на интервале (1,27, 1,29), чего в асимптотике  $k_3 \rightarrow \infty$  не наблюдается, так как рассматривается нулевое приближение по  $\varepsilon = b_i/b_3$ . Таким образом, полученная бифуркационная диаграмма справедлива всюду, за исключением узкого пограничного слоя в окрестности левой бифуркации.

Проведенный анализ позволяет дать простые оценки для собственных значений  $\lambda$  и периода колебаний рассмотренных типовых механизмов и построить в пространстве параметров области, соответствующие тому или иному динамическому поведению. В центре внимания находились кинетические модели, допускающие множественность ст. с. и автоколебания. Хотя механизм (2.5.1) и имеет лишь единственное и устойчивое ст. с., но его свойства существенно использовались при анализе других механизмов, характеризующихся критическими эффектами. Здесь в основном исследовались «линейные» времена релаксации, отвечающие  $\lambda$ . В окрестности ст. с. эти времена могут служить достаточно хорошим приближением для более точных нелинейных характеристик.

## 2.6. Множественность стационарных состояний в реакции окисления СО на платине

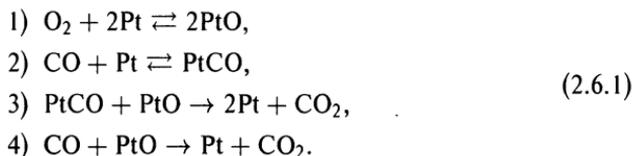
В разделах 2.6–2.8 мы приведем результаты моделирования динамики двух процессов окисления, в которых наиболее ярко проявляются нестационарные и нелинейные особенности протекания сложных химических реакций.

Так, для процесса холоднопламенного окисления модельной смеси углеводородов (раздел 2.8) построена математическая модель автоколебаний, которые наблюдаются в этой системе, а для реакции окисления окиси углерода на платине анализируется множественность стационарных состояний (раздел 2.6) и медленные релаксации в кинетической области (раздел 2.7). Кроме того, для этой же реакции в главе 3 даются условия возникновения и характеристики неоднородных стационарных структур на поверхности катализатора при наличии диффузии [93].

Реакции глубокого окисления окиси углерода на металлах, в частности на платине, являются традиционным объектом исследования в гетерогенном катализе. Имеется огромное число экспериментальных работ по анализу таких процессов. В частности, к настоящему времени накоплено большое количество экспериментальных данных, свидетельствующих о возможности сложного динамического поведения этой реакции. Обзор работ по критическим явлениям в данной системе можно найти в [437]. Стационарные и релаксационные характеристики кинетической модели названного процесса окисления исследованы в цикле работ [99, 121, 200, 438, 467]<sup>6)</sup>.

Решение проблемы множественности стационарных состояний (ст. с.) состоит в выделении в пространстве параметров области нескольких ст. с. (построение бифуркационных кривых). Здесь мы дадим эффективный подход построения соответствующих бифуркационных диаграмм в плоскости парциальных давлений реагентов в газовой фазе ( $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$ ) при различных температурах. По аналогии с приемами, изложенными в разделе 2.1, будут даны аналитические выражения для границ области множественности ст. с. и исследованы особенности их изменения при варьировании температуры [99].

Механизм реакции имеет вид:



Схеме (2.6.1) отвечает кинетическая модель

$$\dot{x} = 2k_1p_1(1-x-y)^2 - 2k_{-1}x^2 - k_3xy - k_4p_2x = P(x, y), \quad (2.6.2)$$

$$\dot{y} = k_2p_2(1-x-y) - k_{-2}y - k_3xy = Q(x, y), \quad (2.6.3)$$

где  $x$ ,  $y$ ,  $1-x-y$  — концентрации  $\text{PtO}$ ,  $\text{PtCO}$ ,  $\text{Pt}$  соответственно;  $p_1$ ,  $p_2$  — парциальные давления  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ;  $k_i$  — константы скорости реакций, имеющие аррениусовскую зависимость от температуры  $T$ . В системе (2.6.2), (2.6.3) фазовыми переменными являются  $x$ ,  $y$ , а в качестве параметров выступают  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $T$ . Ст. с. для (2.6.2), (2.6.3) определяется при фиксированных значениях

<sup>6)</sup> Окисление  $\text{CO}$  на металлах является одной из популярных каталитических реакций. В свое время у Г.С. Яблонского была идея написать книгу «Окисление  $\text{CO}$  на платине и весь остальной катализ».

$p_1, p_2, T$  из системы нелинейных алгебраических уравнений

$$P(x, y) = Q(x, y) = 0. \quad (2.6.4)$$

При этом нас интересуют решения (2.6.4) в симплексе

$$S = \{x, y : x \geq 0, y \geq 0, x + y \leq 1\}.$$

Оказалось [437], что сравнительно простой и давно известный механизм (2.6.1) характеризуется достаточно сложными зависимостями стационарной скорости реакции

$$W_{CO_2} = k_3xy + k_4p_2x$$

от парциальных давлений  $p_1, p_2$  и от температуры  $T$ . Гистерезисные зависимости стационарной скорости  $W_{CO_2}(p_1, p_2, T)$  реализуются при выполнении определенных ограничений на параметры модели (2.6.2), (2.6.3), например [121, 438]:

$$k_{-2} < 0,227k_3, \quad 8k_1p_1 > 9k_2p_2 \left(1 + 3\frac{k_2}{k_3}p_2\right) \left(\frac{2}{3} + \frac{1}{3}\frac{k_4}{k_2} + \frac{k_4}{k_3}p_2\right).$$

Эти неравенства показывают, что наличие в механизме реакции (2.6.1) стадии ударного взаимодействия 4) приводит к уменьшению области множественности ст. с. в пространстве параметров  $(p_1, p_2, T)$ . К такому же эффекту приводит увеличение констант скорости реакции десорбции  $k_{-1}$  и  $k_{-2}$ .

В работах [99, 121] показано, что для небифуркационных значений параметров реализуется одна из следующих возможностей:

- 1) существует одно ст. с. в  $S$  (оно устойчиво);
- 2) существует три ст. с. (два из них устойчивы, одно неустойчиво); бифуркационным значениям параметров отвечает слияние устойчивого и неустойчивого состояний — появление невырожденного ст. с. в  $S$ .

В [438] область множественности ст. с. была построена путем многократного решения (2.6.4) при варьировании параметров с некоторым шагом в заданной области. Когда нет необходимости искать зависимости  $x, y(p_1, p_2, T)$ , то для описания множественности ст. с. достаточно построить границу (например, в плоскости параметров бифуркационную кривую). Здесь осуществляется построение таких кривых на плоскости  $(p_1, p_2)$  для системы (2.6.2), (2.6.3) при следующих ограничениях:

$$300 \text{ K} \leq T \leq 800 \text{ K}, \quad 10^{-8} \text{ Тор} \leq p_1, \quad p_2 \leq 10^{-6} \text{ Тор}. \quad (2.6.5)$$

Для  $k_i = k_i^0 \exp\{-E_i/(RT)\}$  предэкспоненциальные множители и энергии активации имеют значения:

$$\begin{aligned} k_1^0 &= 0,202 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1} \cdot \text{Тор}^{-1}, & k_{-1}^0 &= 0,16 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}, \\ E_1 &= 0, & E_{-1} &= 50 \text{ ккал/моль}, \\ k_2^0 &= 0,45 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1} \cdot \text{Тор}^{-1}, & k_{-2}^0 &= 10^{13} \text{ c}^{-1}, \\ E_2 &= 0, & E_{-2} &= 35,5 \text{ ккал/моль}, \end{aligned}$$

$$k_3^0 = 0,4 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}, \quad k_4^0 = 0,45 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1} \cdot \text{Тор}^{-1},$$

$$E_3 = 11, \quad E_4 = 1 \text{ ккал/моль.}$$

Область (2.6.5) и значения параметров  $k_i$  соответствуют реальным экспериментальным условиям [234]. Величины  $k_i$  и  $E_i$  найдены при обработке экспериментальных данных из работы [224]<sup>7)</sup>.

Из уравнения  $Q = (x, y)$  имеем

$$y = \frac{k_2 p_2 (1-x)}{k_2 p_2 + k_{-2} + k_3 x}, \quad 1-x-y = \frac{(k_{-2} + k_3 x)(1-x)}{k_2 p_2 + k_{-2} + k_3 x}. \quad (2.6.6)$$

Подставив (2.6.6) в уравнение  $P(x, y) = 0$ , можно получить алгебраическое уравнение относительно  $x$ :

$$f(x) = 0, \quad x \in [0, 1], \quad (2.6.7)$$

где  $f$  — многочлен четвертой степени, такой, что  $f(0) > 0$ ,  $f(1) < 0$ . В уравнение  $P = 0$  параметр  $p_1$  входит линейно, поэтому, зная  $x$  и  $p_2$ , можно найти не только  $y$ , но и  $p_1$ :

$$p_1 = F(x, p_2). \quad (2.6.8)$$

Вообще множество всех ст. с. системы (2.6.2), (2.6.3) удобно представить как множество пар  $(x, p_2)$ , где  $0 < x < 1$ ,  $p_2 > 0$ .

По аналогии с [121] можно показать, что, если  $f$  имеет корень  $x_0 \in [0, 1]$ , где  $f'(x_0) < 0$  ( $f'(x_0) > 0$ ), то соответствующее состояние устойчиво (неустойчиво).  $f'(x_0) = 0$  отвечает кратному корню и соответственно вырожденному ст. с.

Определим функцию [99]

$$G(x, p_2) = (k_{-2} + k_3 x)(1-x)f'(x) - 2(k_3(1-x) - (k_{-2} + k_3 x))f(x).$$

Легко проверить, что  $G$  не зависит от  $p_1$  и  $\text{sign } G = \text{sign } f'$ . Поэтому справедливы следующие утверждения (знак  $\iff$  означает «тогда и только тогда, когда»):

- 1)  $G \neq 0 \iff$  ст. с. невырождено;
- 2)  $G < 0 \iff$  ст. с. устойчиво;
- 3)  $G > 0 \iff$  ст. с. неустойчиво;
- 4)  $G = 0 \iff$  ст. с. вырождено;
- 5) пусть  $G(x_0, p_2) = 0$ ,  $0 < x_0 < 1$ ,  $p_1 = F(x_0, p_2)$ , тогда
  - а)  $G'_x(x_0, p_2) > 0 \iff x_0$  — минимальный корень  $f$  на  $[0, 1]$ ,
  - б)  $G'_x(x_0, p_2) < 0 \iff x_0$  — максимальный корень  $f$  на  $[0, 1]$ ,
  - в)  $G'_x(x_0, p_2) = 0 \iff x_0$  — трехкратный корень  $f$  на  $[0, 1]$ .

<sup>7)</sup> Идентификация модели (2.6.2), (2.6.3) проведена В. И. Елохиным для различных катализаторов и разных условий проведения реакции. Получено несколько наборов кинетических параметров с одинаковой точностью описывающих эксперимент. Здесь мы используем лишь один набор таких параметров. Общая проблема неединственности решения обратной кинетической задачи обсуждается в [123, 180, 371, 372].

Можно показать, что, если  $G(x, p_2) \geq 0$ , то

$$\frac{k_{-2}}{k_3} < \frac{1}{8}. \quad (2.6.9)$$

Кроме того, если справедливо неравенство

$$\left(1 - \frac{k_4}{k_2}\right) k_3 p_2 > 4k_{-1} \left(\frac{k_3}{k_2} + 3p_2\right), \quad (2.6.10)$$

то число корней уравнения  $G(x, p_2) = 0$  на интервале  $[0, 1]$  равно нулю, либо двум (с учетом кратностей). Пусть  $x_1, x_2$  — такие числа, что  $0 < x_1 < x_2 < 1$  и  $G(x_1, p_2) = G(x_2, p_2) = 0$ , тогда

$$G(x, p_2) \geq 0 \iff x_1 \leq x \leq x_2.$$

В этом случае  $x_1$  — максимальный корень  $f$  на  $[0, 1]$  (значение  $p_1 = F(x_1, p_2)$ ),  $x_2$  — минимальный корень  $f$  на  $[0, 1]$  (значение  $p_1 = F(x_2, p_2)$ ).

Бифуркационная кривая на плоскости  $(p_1, p_2)$  ( $p_1 > 0, p_2 > 0$ ) задается в виде  $p_1 = F(x, p_2)$ , где  $x$  определяется из уравнения  $G(x, p_2) = 0$  ( $p_2 > 0, 0 < x < 1$ ). При этом, если  $G'_x \neq 0$  ни на одной из ветвей кривой  $G(x, p_2) = 0$ , то точки  $(x, p_2)$ , в которых  $G'_x = 0$ , переходят в особые точки бифуркационной кривой.

Вычислим частную производную функции  $p_1 = F(x, p_2)$  по  $x$ :

$$p'_{1x} = \frac{G(x, p_2)}{2k_1(k_{-2} + k_3x)^2(1-x)^3}.$$

Значит  $\text{sign } p'_{1x} = \text{sign } G$ . Поэтому, если справедливо (2.6.10), то

$$p_1^{(1)} = F(x_1, p_2) < F(x_2, p_2) = p_1^{(2)}$$

и для всех точек из интервала  $(p_1^{(1)} < p_1 < p_1^{(2)}, p_2)$  существует три ст. с. Более того, на соответствующей прямой  $p_2 = \text{const}$  других точек, отвечающих трем ст. с., нет.

Таким образом, бифуркационная кривая состоит из двух кусков (возможно, соединенных особой точкой): верхнего (относительно  $p_1$ ), отвечающего минимальным кратным корням  $f$ , и нижнего, отвечающего максимальным кратным корням  $f$ .

Некоторые результаты расчетов представлены на рис. 2.4. При  $T \geq 520$  К выполняется неравенство (2.6.9). Поэтому, если  $520 \text{ К} \leq T \leq 800 \text{ К}$ , то для любых  $p_1, p_2$  существует одно ст. с. В заданной области изменения давлений  $p_1, p_2$  (2.6.5) множественность ст. с. наблюдается при  $385 \text{ К} < T < 510 \text{ К}$ . Бифуркационная кривая ни при каких  $T$  не переходит через точку  $p_1 = 10^{-8}$ ,  $p_2 = 10^{-6}$ . Каждая ее ветвь входит или выходит в заданную область  $(p_1, p_2)$  через точку  $(10^{-8}, 10^{-6})$  или через особую точку, отвечающую трехкратному корню полинома  $f$ .

Бифуркационная кривая появляется в прямоугольнике параметров при  $T \approx 385,2 \text{ К}$ . Она входит через левый верхний угол  $(10^{-6}, 10^{-8})$ . Вторая ветвь

бифуркационной кривой появляется при  $T \approx 434,7$  К. Ветви «сталкиваются» в заданной области при  $T \approx 487,1$  К. На кривой возникает особая точка  $(10^{-7,72}, 10^{-8})$ , отвечающая трехкратному корню  $f$ . С дальнейшим ростом температуры кривая «отталкивается от стенки»  $p_2 = 10^{-6}$  и смещается вверх по  $p_1$ . Область множественности ст. с. уменьшается. При  $T \approx 505,2$  К особая точка бифуркационной кривой попадает на прямую  $p_1 = 10^{-6}$  и при  $T > 505,2$  К область множественности ст. с. исчезает.

Таким образом, в заданном прямоугольнике давлений (2.6.5) множественность ст. с. существует при

$$385,2 \text{ К} \approx T_{\min} \leq T \leq T_{\max} \approx 505,2 \text{ К.}$$

В частности, при (см. рис. 2.4)

$$T_{\min} < T < T_1 \approx 487,1 \text{ К}$$

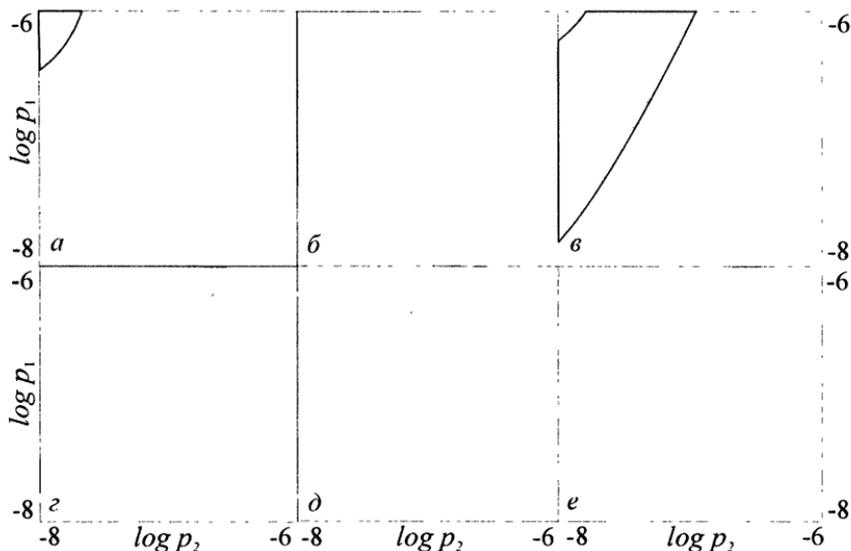
прямоугольник давлений  $(p_1, p_2)$  делится бифуркационной кривой на две связанные компоненты. «Слева вверху» — три ст. с., «справа внизу» — одно. При

$$T_1 < T < T_2 \approx 434,7 \text{ К}$$

прямоугольник  $(p_1, p_2)$  делится на три связанные компоненты (рис. 2.4). «Сверху», «снизу» — одно ст. с., «посередине» — три ст. с. При

$$T_2 < T < T_3 \approx 505,2 \text{ К}$$

бифуркационная кривая делит область параметров на две связанные компоненты (рис. 2.4).



**Рис. 2.4.** Область множественности ст. с. (заштрихована) на плоскости  $(\log p_1, \log p_2)$ . а —  $T = 370$  К; б — 430; в — 440; г — 470; д — 487,1; е —  $T = 500$  К

Заметим, что кинетические параметры модели были найдены при обработке эксперимента, в котором не наблюдались критические эффекты. Характерной была лишь высокая параметрическая чувствительность скорости реакции в определенной области давлений  $p_1, p_2$  и температур  $T$ . Проведенные расчеты области множественности, как оказалось, имеют предсказательную силу — вскоре после [200, 438] появилась работа [480], где независимо экспериментально были найдены в рассматриваемой реакции несколько стационарных состояний. Причем, область параметров, где были обнаружены критические явления, оказалась весьма близкой к рассчитанной нами. Соответствующее количественное сравнение можно найти в [201, 437].

Здесь построена бифуркационная кривая для конкретной реакции окисления, однако методическая сторона вопроса, состоящая в получении аналитических выражений для границ области множественности ст. с., имеет общий характер.

## 2.7. Особенности времен релаксации в реакции окисления СО на платине

Нашей целью в данном разделе<sup>8)</sup> будет исследование особенностей времени релаксации рассматриваемой реакции окисления СО на платине при варьировании параметров  $p_1, p_2, T$  в области

$$300 \text{ K} \leq T \leq 600 \text{ K}, \quad 10^{-8} \text{ Тор} \leq p_1, p_2 \leq 10^{-3}, 10^{-6} \text{ Тор}, \quad (2.7.1)$$

отвечающей условиям проведения эксперимента [234]. При этом будут использованы результаты параметрического анализа стационарных состояний (ст. с.) соответствующей кинетической модели (2.6.2), (2.6.3) в реальной области парциальных давлений и температуры (2.7.1), приведенные частично в предыдущем пункте и опубликованные в [99, 437, 438].

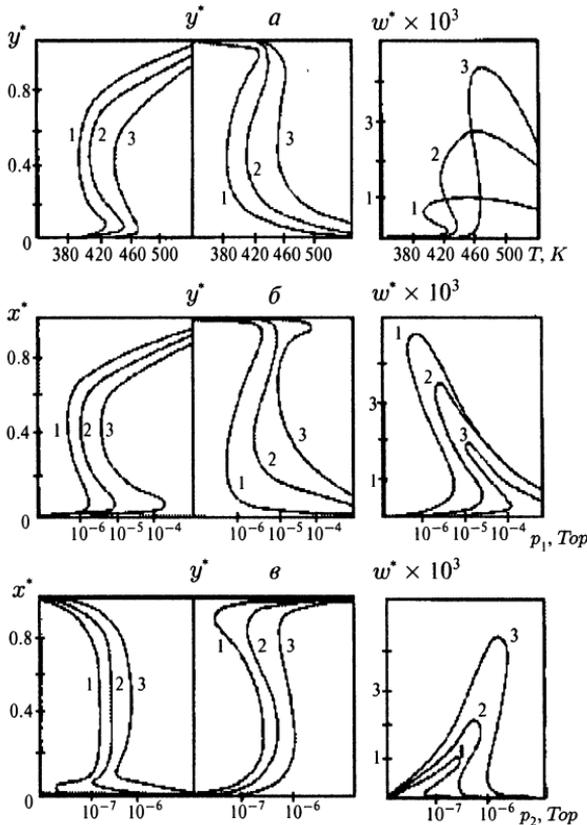
Теоретические предпосылки проводимого анализа конкретной системы (2.6.2), (2.6.3) даны нами в 1.7. Здесь мы лишь напомним, что медленные релаксации в нелинейных системах (именно такой является кинетическая модель (2.6.2), (2.6.3), допускающая три ст. с.) тесно связаны с бифуркациями ее предельных (по  $t \rightarrow \infty$ ) множеств.

Схема реакции, кинетическая модель и основные обозначения, принятые в этом пункте, аналогичны предыдущему разделу 2.6.

Для динамической системы (2.6.2), (2.6.3) предельные множества состоят только из ст. с. (петли отсутствуют), которые определяются из уравнений (2.6.4). Решения  $x^*, y^*$  системы алгебраических уравнений (2.6.4) зависят от параметров  $p_1, p_2, T$ . В широкой области изменения этих параметров (2.6.4) может иметь три значения стационарной скорости  $w^* = k_3 x^* y^* + k_4 p_2 x^*$ . Примеры зависимостей стационарных значений  $x^*, y^*, w^*$  от параметров приведены на рис. 2.5.

При изменении параметров  $p_1, p_2, T$  в определенной области могут появляться или исчезать два ст. с., рождаясь или сливаясь в точке бифуркации

<sup>8)</sup> Изложение следует работе [95].



**Рис. 2.5.** Зависимости стационарных значений концентраций поверхностных веществ  $x^*$ ,  $y^*$  и скорости реакции  $w^*$  от параметров. *а* —  $p_1 = 10^{-7}$  Тор; 1 —  $p_1 = 5 \cdot 10^{-5}$ ; 2 —  $8 \cdot 10^{-6}$ ; 3 —  $3 \cdot 10^{-7}$ ; *б* —  $p_2 = 10^{-7}$  Тор; 1 —  $T = 410$  К; 2 — 450; 3 — 470; *в* —  $p_1 = 5 \cdot 10^{-4}$  Тор; 1 —  $T = 450$  К; 2 — 430; 3 — 410

в одно негрубое ст. с. (при малом шевелении параметров оно либо исчезает из симплекса реакции  $S$ , либо дает два новых ст. с.). Это приводит к появлению в зависимостях  $x^*$ ,  $y^*$ ,  $w^*(p_1, p_2, T)$  гистерезисов по соответствующим параметрам (см. рис. 2.5). Область множественности ст. с. рассмотренной реакции в пространстве параметров  $(p_1, p_2, T)$  подробно описана выше в 2.6 (см. также [99, 200, 438]).

Тип устойчивости ст. с.  $(x^*, y^*) = (*)$  определяется корнями характеристического уравнения

$$\lambda^2 - \sigma\lambda + \Delta = 0, \quad (2.7.2)$$

где

$$\sigma = \frac{\partial P}{\partial x} (*) + \frac{\partial P}{\partial y} (*), \quad \Delta = \frac{\partial P}{\partial x} (*) \frac{\partial Q}{\partial y} (*) - \frac{\partial P}{\partial y} (*) \frac{\partial Q}{\partial x} (*).$$

В нашем случае всегда  $\sigma < 0$ , поэтому (\*) неустойчива, если  $\Delta < 0$ . Значит, неустойчивое ст. с. — седло, для него корни (2.7.2) действительны и разного знака (для определенности будем считать  $\lambda_1 < 0$ ,  $\lambda_2 > 0$ ). Легко показать [95], что единственное ст. с. всегда устойчиво (устойчивый узел), если существует три ст. с., то два из них устойчивые узлы, а одно — неустойчивое (седло).

Наглядное представление о динамическом поведении системы дают фазовые портреты [119], отвечающие случаям одного и трех ст. с. В первом случае область притяжения ст. с. является весь многогранник реакции  $S$ . Если же существует три ст. с., то  $S$  делится входящими в седло сепаратрисами на две части — области притяжения двух устойчивых ст. с. Заметим, что для нашей системы (2.6.2), (2.6.3) для любых начальных условий  $(x(0), y(0)) \in S$ , не лежащих на сепаратрисе седла, решение  $x(t), y(t)$  стабилизируется к одному из устойчивых ст. с.

При наличии трех ст. с. поведение решений во времени  $t$  следующие: система вначале быстро стремится к некоторой «генеральной магистрали», а затем вдоль нее более медленно приближается к ст. с. Если же начальные условия  $x(0), y(0)$  расположены в некоторой  $\varepsilon$ -окрестности, входящей в седло сепаратрисы, то при прохождении траектории вблизи неустойчивого ст. с. появляется еще один участок медленного изменения решения.

Как уже указывалось, при изменении параметров может произойти бифуркация ст. с. Она отвечает либо слиянию узла и седла и появлению негрубого ст. с. типа седло-узла, либо рождению в  $S$  седло-узла и раздвоению его на узел и седло. Ст. с. типа седло-узел имеет область притяжения в  $S$ , причем само оно лежит на границе этой области.

Ситуация существования седло-узла является негрубой — граничной между случаями с одними и тремя грубыми ст. с. Время релаксации  $\tau$  может быть сколько угодно велико вблизи следующих точек  $(x^0, y^0, \alpha) \in S \times K_\alpha$  (и только вблизи них):

- 1)  $\alpha$  — вектор значений параметров, при котором в системе существует негрубая точка типа седло-узел,  $(x^0, y^0)$  лежит в области притяжения этого седло-узла;
- 2)  $\alpha$  — вектор значений параметров, при котором  $(x^0, y^0)$  лежит на сепаратрисе седла.

Множество этих точек образует в пространстве  $S \times K_\alpha$  поверхность. Для описания этой поверхности особенностей необходимо вычислять сепаратрисы седла при различных значениях параметров и отыскивать области притяжения негрубых седел-узлов. Угловой коэффициент направления, в котором сепаратрисы входят в седло, равен

$$\beta = \frac{\lambda_1 - \frac{\partial P}{\partial x}(\ast)}{\frac{\partial P}{\partial y}(\ast)}. \quad (2.7.3)$$

Тогда, для того чтобы численно найти необходимые сепаратрисы, достаточно проинтегрировать систему обыкновенных дифференциальных уравнений

(2.6.2), (2.6.3) в обратном времени (при замене  $t$  на  $-t$ ) с начальных условий

$$x^0 = x^* \pm \varepsilon(1 + \beta^2)^{-1/2}, \quad y^0 = y^* \pm \varepsilon\beta(1 + \beta^2)^{-1/2}, \quad (2.7.4)$$

где  $\beta$  вычислено в ст. с.  $(x^*, y^*)$  согласно (2.7.3), а  $\varepsilon > 0$  и достаточно мало. Интегрировать систему необходимо до выхода решения  $x(t), y(t)$  на границу области  $S$ .

При изменении того или иного параметра, например, температуры  $T$  в области, отвечающей множественности ст. с., рассматриваемые сепаратрисы замечают на фазовом портрете  $S$  некоторую область  $S^*$ . Кроме границ  $S$ , эту область ограничивают сепаратрисы  $S_1, S_2$  негрубых ст. с. — седел-узлов, отвечающих бифуркациям ст. с., т. е. в данном случае слиянию или появлению двух ст. с. Так, при изменении температуры в интервале 440–480 К (для фиксированных значений давлений  $p_1 = 3 \cdot 10^{-6}$  Тор,  $p_2 = 10^{-7}$  Тор) бифуркации ст. с. происходят при  $T_1 = 448$  К,  $T_2 = 468$  К. При монотонном росте  $T$  значение  $T_1$  отвечает рождению нового ст. с. (негрубое ст. с. типа седло-узел), которое затем дает в  $S$  два грубых ст. с. (седло и узел).

Бифуркационное значение  $T_2$  отвечает слиянию двух ст. с., появлению негрубого ст. с., которое при  $T > T_2$  исчезает из  $S$ . Если  $T$  монотонно падает, начиная с некоторого значения  $T > T_2$ , то последовательность бифуркаций аналогична предыдущей — сначала рождается (первая бифуркация) седло-узел, он распадается на два новых ст. с., одно из которых (неустойчивое) при дальнейшем изменении параметра сливается (вторая бифуркация) с существовавшими ранее ст. с., и единственным ст. с. остается появившееся при первой бифуркации устойчивое ст. с.

Согласно проведенным вычислениям поверхность особенностей времени релаксации разбивает пространство параметров  $(x^0, y^0, T)$  на две части. Каждому значению начальных данных  $(x^0, y^0)$  соответствует единственное значение параметра  $T$ , в окрестности которого решение (2.6.2), (2.6.3), выходящее из  $(x^0, y^0)$ , может релаксировать сколь угодно медленно. Обозначим это критическое значение температуры  $T_{кр}(x^0, y^0)$ . Отметим, что в общем случае эта поверхность может иметь складки и другие особенности, однако в рассмотренном примере она устроена довольно просто.

Если  $T_{кр}(x^0, y^0) = T_1$  (т. е.  $(x^0, y^0)$  лежит в области притяжения седла-узла, появляющегося при  $T = T_1$ ), то медленные релаксации из этих начальных условий имеют место вблизи  $T_1$  при  $T < T_1$ . Если  $T_1 < T_{кр}(x^0, y^0) < T_2$ , то медленные релаксации возможны вблизи  $T_{кр}(x^0, y^0)$  как при  $T > T_{кр}(x^0, y^0)$ , так и при  $T < T_{кр}(x^0, y^0)$ . Если же  $T_{кр}(x^0, y^0) = T_2$ , то медленные релаксации существуют вблизи  $T_2$  при  $T > T_2$ .

Наряду с поверхностью особенностей полезно знать, каковы размеры области начальных данных (при данном  $T$ ), релаксация из которых происходит медленнее заданного времени  $\tau_0$ , т. е. уметь вычислить следующую величину:

$$\mu(T, \varepsilon, \tau_0) = \text{mes} \{ (x^0, y^0) : \tau(x^0, y^0, T, \varepsilon) > \tau_0 \}.$$

Здесь  $\text{mes}$  — мера (площадь) этой области. При больших  $\tau_0$  в грубом случае, соответствующем наличию трех ст. с., оценку можно получить из следующей

формулы:

$$\lim_{\tau_0 \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau_0} \ln \mu(T, \varepsilon, \tau_0) = -\lambda, \quad (2.7.5)$$

где  $\lambda$  — положительное собственное число матрицы линейного приближения правых частей системы в седловой точке.

В формуле (2.7.5) фигурирует собственное число матрицы Якоби правых частей системы не в устойчивом ст. с., а в седловом (неустойчивом) — напомним, что для «линейного» времени релаксации темп релаксации определяется по собственным числам в устойчивой точке, к которой происходит релаксация.

Заметим, что замедление темпа изменения решений  $x(t), y(t)$  при прохождении их в  $\varepsilon$ -окрестности ст. с. (\*) происходит и не обязательно в том случае, когда (\*)  $\in S$ . Например, «чуть-чуть» до бифуркации ( $T < T_1$ ) система (2.6.4) имеет пару комплексных решений, которые при  $T = T_1$  сливаются в одно ст. с.  $\in S$ , порождающее при дальнейшем росте  $T$  два новых ст. с. Ситуация «чуть-чуть» после бифуркации отвечает слиянию ст. с.  $\in S$  в одно негрубое ст. с., которое затем порождает вне области  $S$  пару комплексных корней (2.6.4).

В общих случаях «чуть-чуть» до или после бифуркации в той части  $S$ , где должны появиться или только что исчезли ст. с., будут наблюдаться медленные движения — ведь здесь правые части системы (2.6.2), (2.6.3)  $\varepsilon$ -малы. Значит, нефизические, но лежащие вблизи области  $S$ , ст. с. сказываются на динамике системы. Впервые аналогичное наблюдение было сделано в [476]. Если начальные условия системы таковы, что при стремлении к единственному устойчивому ст. с. решения проходит участок области  $S$ , где  $P, Q, \varepsilon$ -малы, то, естественно, в этой области будет наблюдаться замедление темпа изменения  $x(t), y(t)$ .

Таким образом, для конкретной каталитической реакции окисления построена поверхность особенностей времени релаксации к ст. с. Ее знание позволяет выделить в пространстве начальных составов и параметров область медленного установления ст. с. (окрестность поверхности особенностей). Продемонстрированный подход может оказаться полезным для изучения и понимания процессов медленного установления и индукционных периодов.

## 2.8. Модель автоколебаний при холоднопламенном окислении углеводородов

Одним из основных показателей качества бензинов является их детонационная стойкость, определяемая сравнением испытуемого образца топлива с эталонным на одноцилиндровом двигателе, работающем при стандартных условиях испытания<sup>9)</sup>. В качестве эталонных топлив используют два индивидуальных углеводорода: изооктан — слабодетонирующий, и  $n$ -гептан — сильндетонирующий. Детонационная стойкость изооктана условно принята за 100 единиц, а  $n$ -гептана — за 0.

<sup>9)</sup> Сразу оговоримся, что рассматриваемые режимы окисления углеводородов холоднопламенными можно назвать лишь условно. Автоколебания здесь имеют термикинетическую природу, т. е.  $T \neq \text{const}$ . Однако наблюдаемые разогревы ( $\approx 50$  К) и средние температуры ( $\approx 600$  К) достаточно малы, что и дает основание назвать эти режимы холоднопламенными.

Для успешного осуществления современных процессов производства бензинов необходимы экспресс-методы определения их октанового числа (О. Ч.). Использование моторных методов, основанных на применении двигателя внутреннего сгорания [205], не может обеспечить необходимую оперативность и точность определения О. Ч. бензинов.

В настоящее время известны попытки повышения точности и оперативности измерения О. Ч. с помощью косвенных методов, основанных на корреляции между О. Ч. и такими физическими характеристиками, как коэффициент преломления, плотность, упругость паров и др. Однако точность этих методов оказалась невысокой, они могут быть применены лишь в качестве индикаторных [207].

Горение топлива в двигателе внутреннего сгорания представляет собой сложный радикально-цепной процесс, который в определенных условиях (температура, давление) переходит во взрывной режим. Развитие таких процессов, как известно [356], характеризуется периодом индукции  $\tau_{\text{инд}}$ . Эта характеристика связана с составом топлива и его О. Ч.: чем выше О. Ч., тем медленнее развивается процесс горения. Именно поэтому возникли перспективные методы, основанные на изучении процесса холоднопламенного окисления топлива в статических и проточных реакторах [320–322].

Нашей целью является анализ и моделирование наблюдаемой экспериментально корреляции между О. Ч. и параметрами процесса холоднопламенного окисления бензинов в проточном реакторе. В частности, эксперименты, проведенные Я. Ю. Степанским, показали, что процесс может протекать в автоколебательном режиме и характеристики этих колебаний хорошо коррелируют с качеством топливной смеси (О. Ч.) (см. [374]).

### 2.8.1. Экспериментальные предпосылки

В эксперименте применялись два типа реакторов: 1 — цилиндрический и 2 — сферический. Подача топливо-воздушной смеси в реактор осуществлялась непрерывно и периодически. При непрерывном пропускании топливо-воздушной смеси через цилиндрический реактор (диаметр 40 мм) определялся профиль температур по оси реактора в центре и вблизи его стенки. По оси реактора профиль температур характеризуется ярко выраженным максимумом.

При исследовании зависимости максимальной температуры и ее координаты от концентрации топлива и кислорода, температуры реактора и О. Ч. подаваемого топлива показано, что с увеличением содержания бензина в топливо-воздушной смеси расстояние от начала реактора до сечения, где достигается максимальная температура, сокращается, т. е. координата максимальной температуры смещается ко входу в реактор. Аналогичное влияние на положение максимальной температуры  $l_{\text{max}}$  оказывает повышение концентрации кислорода в реакционной смеси и температуры реактора. При повышении скорости потока зона температурного максимума сдвигается к выходу из реактора. К аналогичному результату, т. е. к смещению зоны максимального разогрева по направлению к выходу из реактора, приводит к увеличению О. Ч. топлива.

Корреляция «О. Ч. топлива — координата максимальной температуры» ясно выражена при следующих параметрах процесса: расход воздуха

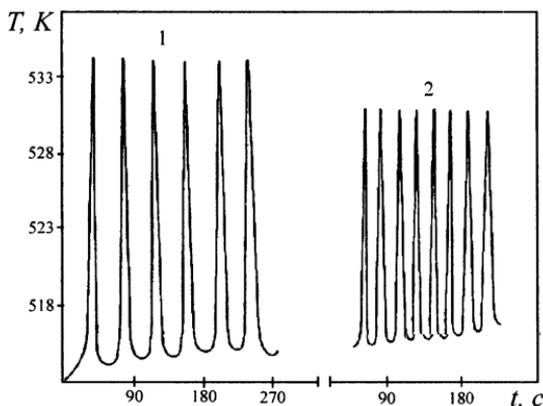
23,80 см<sup>3</sup>/с, расход топлива 0,424 см<sup>3</sup>/с, температура 618 К. Эксперименты проводились на модельных смесях, состоящих из изооктана и *n*-гептана, и на реальных бензинах.

Таким образом, найденные корреляции между О. Ч. топлив и характеристиками процесса их окисления в проточном цилиндрическом реакторе могут быть положены в основу оперативной методики определения октанового числа.

Эксперименты в сферическом реакторе проводились при периодической подаче топлива. Изучалось влияние температуры реакционной зоны, количества вводимого топлива, расхода воздуха, диаметра и материала реактора на корреляцию О. Ч. испытуемой пробы и периодом индукции. За период индукции принимается время с момента ввода топлива в реактор до повышения температуры на 1 К.

При увеличении температуры период индукции всех испытуемых образцов эталонных топлив уменьшается. Кроме того, с ростом температуры наблюдается «выравнивание» периодов индукции для разных образцов. При температуре 623 К они одинаковы для всех испытуемых топлив при расходах воздуха 3,75 см<sup>3</sup>/с, 6,17 см<sup>3</sup>/с и 9,17 см<sup>3</sup>/с. Оптимальной температурой эксперимента была выбрана минимально возможная  $T_{\text{опт}}$ , при которой идет заметная реакция, поскольку именно такая температура обеспечивает максимальную параметрическую чувствительность. Для топлив с О. Ч. от 60 до 75 величина  $T_{\text{опт}} = 541$  К, для топлив с О. Ч. от 75 до 100 значение  $T_{\text{опт}} = 558$  К (расход воздуха 6,67 см<sup>3</sup>/с).

При температуре термостата порядка 523–583 К и непрерывной подаче топлива в сферический стеклянный реактор диаметром 100 мм наблюдались вспышки и автоколебания температуры. Период колебаний был стабилен для соответствующего топлива и менялся в зависимости от его О. Ч. (см. рис. 2.6). Колебания, как правило, носят релаксационный характер. Следует указать, что именно такой характер свойственен термокинетическим колебаниям [394].



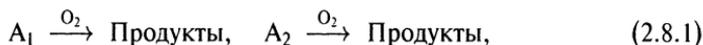
**Рис. 2.6.** Изменение температуры во времени при автоколебательном режиме протекания реакции окисления эталонных смесей *n*-гептан-изооктан в сферическом реакторе диаметром 100 мм. 1 — О. Ч. = 62; 2 — О. Ч. = 50

С уменьшением процентного содержания топлива в подаваемой смеси период (II) и амплитуда (A) колебаний возрастают [374, 375]. При одинаковом процентном содержании топлива с увеличением О. Ч. также наблюдается возрастание периода и амплитуды колебаний. С ростом начальной температуры реактора период и амплитуда уменьшаются. При анализе корреляции между О. Ч. эталонного топлива и периодом колебаний было показано, что существует практически линейная зависимость П от О. Ч. Угол наклона этой прямой увеличивается с уменьшением температуры эксперимента.

При аналогичных условиях проведения эксперимента в цилиндрическом реакторе также наблюдались автоколебания температуры, причем в различных сечениях реактора они различались частотами и амплитудами. Описанные автоколебания представляют собой не только интересный экспериментальный факт, но и могут быть использованы в практических целях — для определения детонационных свойств реальных топлив. Ниже мы дадим простую математическую модель найденных автоколебаний в сферическом реакторе.

### 2.8.2. Реактор идеального смешения

В качестве схемы протекания процесса была выбрана следующая



где  $A_1$  и  $A_2$  — изооктан и  $n$ -гептан соответственно. Схеме (2.8.1) отвечает математическая модель (в предположении справедливости модели реактора идеального смешения и постоянства концентрации кислорода  $O_2$ ):

$$\begin{aligned} V \frac{dx_1}{dt} &= -V k_1(T) X_1 + q(X_1^0 - X_1), \\ V \frac{dX_2}{dt} &= -V k_2(T) X_2 + q(X_2^0 - X_2), \\ V \rho C_P \frac{dT}{dt} &= (-\Delta H_{P,1}) V k_1(T) X_1 + (-\Delta H_{P,2}) V k_2(T) X_2 + \\ &\quad + q \rho C_P (T_0 - T) + h S (T_x - T), \end{aligned} \quad (2.8.2)$$

где  $k_i(T) = k_i^0 \exp \{-E_i/(RT)\}$ ,  $i = 1, 2$  — константы скоростей реакций,  $c^{-1}$ ;  $k_i^0$  — предэкспоненциальный множитель,  $i = 1, 2$ ,  $c^{-1}$ ;  $E_i$  — энергия активации,  $i = 1, 2$ , кДж/моль;  $R$  — универсальная газовая постоянная, кДж/моль · К;  $X_1, X_2$  — текущие концентрации изооктана и  $n$ -гептана соответственно, моль/см<sup>3</sup>;  $X_1^0, X_2^0$  — концентрации изооктана и  $n$ -гептана на входе в реактор, моль/см<sup>3</sup>;  $T_0$  — входная температура, К;  $T$  — текущая температура реакционной смеси, К;  $T_x$  — температура холодильника (температура термостата реактора), К;  $V$  — объем реактора идеального смешения, см<sup>3</sup>;  $q$  — объемный расход реакционной смеси, см<sup>3</sup>/с;  $\rho$  — плотность реакционной смеси, моль/см<sup>3</sup>;  $C_P$  — теплоемкость реакционной смеси, кДж/моль · К;  $-\Delta H_{P,i}$  — теплота реакции,  $i = 1, 2$ , кДж/моль;  $h$  — коэффициент теплопередачи, кДж/см<sup>2</sup> · с · К;  $S$  — площадь теплопередачи, см<sup>2</sup>.

После введения безразмерных параметров

$$Da_i = \frac{k_i(T_0)V}{q}, \quad \gamma_i = \frac{E_i}{RT_0}, \quad \beta_i = \frac{-\Delta H_{P,i}X_i^0}{\rho C_P T_0},$$

$$i = 1, 2, \quad x_3^* = \frac{T_x}{T_0}, \quad s = \frac{hS}{q\rho C_P},$$

система (2.8.2) может быть переписана в безразмерном виде

$$\frac{dx_1}{d\tau} = Da_1 \exp \left\{ \gamma_1 \left( 1 - \frac{1}{x_3} \right) \right\} (1 - x_1) - x_1,$$

$$\frac{dx_2}{d\tau} = Da_2 \exp \left\{ \gamma_2 \left( 1 - \frac{1}{x_3} \right) \right\} (1 - x_2) - x_2, \quad (2.8.3)$$

$$\frac{dx_3}{d\tau} = \beta_1 F_1(x_3)(1 - x_1) + \beta_2 F_2(x_3)(1 - x_2) + 1 - x_3 - s(x_3 - x_3^*),$$

где  $x_i = (X_i^0 - X_i)/X_i^0$ ,  $i = 1, 2$ , — степени превращения соответственно  $A_1$  и  $A_2$ ;  $x_3 = T/T_0$  — безразмерная температура;  $\tau = qt/V$  — безразмерное время,

$$F_i(x_3) = Da_i \exp \left\{ \gamma_i \left( 1 - \frac{1}{x_3} \right) \right\}, \quad i = 1, 2, \quad (2.8.4)$$

Правые части системы (2.8.3) в дальнейшем будем обозначать как функции  $f_i(x_1, x_2, x_3)$ , т. е. с учетом (2.8.4):

$$f_i = F_i(x_3)(1 - x_i) - x_i, \quad i = 1, 2,$$

$$f_3 = \sum_{i=1}^2 \beta_i F_i(x_3)(1 - x_i) + 1 - x_3 - s(x_3 - x_3^*). \quad (2.8.5)$$

Предполагая, что начальные и входные условия для реактора совпадают, т. е.

$$X_i^0 = X_i(0), \quad i = 1, 2, \quad q\rho C_P(T_0 - T(0)) = hS(T(0) - T_x), \quad (2.8.6)$$

начальные условия для системы дифференциальных уравнений (2.8.3) запишем в виде

$$x_1(0) = x_2(0) = 0, \quad x_3(0) = \frac{1 + sx_3^*}{1 + s}. \quad (2.8.7)$$

В случае, когда  $T_x = T_0$  (что соответствует методике проведения эксперимента),  $x_3(0) = 1$ ,  $x_3^* = 1$  и выражение для  $f_3$  в (2.8.5) приобретает более простой вид

$$f_3 = \sum_{i=1}^2 \beta_i F_i(x_3)(1 - x_i) + (1 + s)(1 - x_3).$$

Математическая модель (2.8.3) представляет собой систему трех обыкновенных дифференциальных уравнений. В литературе имеется большое количество работ, где анализируются динамические свойства реактора идеального

смешения, в котором протекает одна реакция (см., например, [125, 526], а также обзоры [488, 521]). При исследовании таких динамических моделей на плоскости (система двух уравнений) удастся дать достаточно полную картину всего многообразия топологически различных фазовых портретов системы.

При анализе сложных реакций, когда уравнений три и более, исчерпывающий качественный анализ затруднителен. Схемы сложных реакций, приводящие к трем уравнениям, рассматривались различными авторами (см., например, [152, 361, 397, 472]), однако нам не известны работы, где бы исследовалась схема типа (2.8.1). Нашей целью будет нахождение области параметров модели (2.8.3), (2.8.7), где существуют автоколебания, и численное исследование влияния на характеристики этих колебаний (периода и амплитуды) различных факторов (состава, температуры реакционной смеси и др.). Так же, как и в [101] будем искать стационарные состояния и анализировать их тип устойчивости.

Стационарные состояния  $\bar{x}_i$ , ( $i = 1, 2, 3$ ) (ст. с) определяются из системы уравнений

$$f_i(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3) = 0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.8.8)$$

Из первых двух уравнений (2.8.8) легко получить

$$\bar{x}_i = F_i \left( \frac{\bar{x}_3}{1 + F_i(\bar{x}_3)} \right), \quad i = 1, 2.$$

Для определения  $\bar{x}_3$  уравнение  $f_3 = 0$  удобно представить в виде

$$F(x_3) = P(x_3), \quad (2.8.9)$$

где функция  $F(x_3)$  имеет смысл функции тепловыделения, а функция  $P(x_3)$  — теплоотвода:

$$F(x_3) = \frac{\beta_1 F_1(x_3)}{1 + F_1(x_3)} + \frac{\beta_2 F_2(x_3)}{1 + F_2(x_3)}, \quad P(x_3) = (1 + s)(x_3 - 1). \quad (2.8.10)$$

Схема графического решения уравнения (2.8.9) аналогична диаграмме Семенова. При изменении  $x_3$  в интервале  $(0, \infty)$  значения функции  $F(x_3)$  в силу ее монотонности ( $F'(x_3) \geq 0$  при  $x_3 \in (0, \infty)$ ) принадлежат интервалу  $(0, F_\infty)$ , где согласно (2.8.10),

$$F_\infty = F(\infty) = \frac{\beta_1 F_1(\infty)}{1 + F_1(\infty)} + \frac{\beta_2 F_2(\infty)}{1 + F_2(\infty)},$$

$$F_i(\infty) = D a_i \exp \{ \gamma_i \}, \quad i = 1, 2.$$

При поиске ст. с. достаточно рассматривать изменение  $x_3$  в интервале  $(1, \tilde{x}_3)$ , где  $\tilde{x}_3 = 1 + F_\infty / (1 + s)$ . Необходимое и достаточное условие единственности ст. с. здесь имеет вид

$$P' = s + 1 > F'(\tilde{x}_3), \quad (2.8.11)$$

т. е. так же, как и в классической диаграмме Семенова [394], если в ст. с. скорость теплоотвода больше скорости тепловыделения, то это гарантирует

единственность ст. с. Однако вопрос об устойчивости этого ст. с. в нашем случае остается пока открытым.

Легко показать, что область  $\Omega$ , задаваемая неравенствами

$$0 \leq x_1 \leq 1, \quad 0 \leq x_2 \leq 1, \quad 1 \leq x_3 \leq x_3^\infty,$$

где

$$x_3^\infty = \frac{\beta_1 F_1(\infty) + \beta_2 F_2(\infty) + 1 + s}{1 + s},$$

является инвариантным множеством системы (2.8.3) (при  $x_3^* = 1$ ), т. е. если начальные условия  $(x_1(0), x_2(0), x_3(0)) \in \Omega$ , то и для всех  $\tau \geq 0$  решения  $(x_1(\tau), x_2(\tau), x_3(\tau)) \in \Omega$ . Это гарантирует существование, по крайней мере, одного ст. с. Для того, чтобы получить автоколебания (также, как и выше в 2.3), будем искать случай единственного и неустойчивого ст. с.

В соответствии с процедурой линеаризации тип устойчивости ст. с.  $(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3)$  определяется корнями характеристического уравнения

$$\lambda^3 + \sigma\lambda^2 + \delta\lambda + \Delta = 0, \quad (2.8.12)$$

где коэффициенты  $\sigma, \delta, \Delta$  определяются через элементы матрицы Якоби системы (2.8.13) в ст. с. В нашем случае

$$\sigma = -(a_{11} + a_{22} + a_{33}), \quad (2.8.13)$$

$$\delta = \begin{vmatrix} a_{11} & 0 \\ 0 & a_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}, \quad (2.8.14)$$

$$\Delta = - \begin{vmatrix} a_{11} & 0 & a_{13} \\ 0 & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}. \quad (2.8.15)$$

где

$$a_{11} = -(1 + F_1(\bar{x}_3)), \quad a_{13} = \frac{\gamma_1(1 - \bar{x}_1)F_1(\bar{x}_3)}{(\bar{x}_3)^2},$$

$$a_{22} = -(1 + F_2(\bar{x}_3)), \quad a_{23} = \frac{\gamma_2(1 - \bar{x}_2)F_2(\bar{x}_3)}{(\bar{x}_3)^2},$$

$$a_{31} = -\beta_1 F_1(\bar{x}_3), \quad a_{32} = -\beta_2 F_2(\bar{x}_3),$$

$$a_{33} = \beta_1 a_{13} + \beta_2 a_{23} - 1 - s.$$

Легко показать, что  $\Delta = -(a_{11} + a_{22})(1 + s - F'(\bar{x}_3))$ , т. е. если выполнено неравенство (2.8.11), то  $\Delta > 0$ . Нас будут интересовать условия, при которых ст. с. неустойчиво. Воспользуемся известным критерием Рауса—Гурвица. Число корней характеристического уравнения (2.8.12) с положительной действительной частью равно числу перемен знака в последовательности (в предположении  $R_{1,2} \neq 0$ ):  $R_0, R_1, R_2/R_1, R_3/R_2$ , где  $R_0 = 1, R_1 = \sigma, R_2 = \sigma\delta - \Delta, R_3 = \Delta R_2$ . Значит, ст. с. будет неустойчивым, если в последовательности

$$1, \sigma, \frac{\sigma\delta - \Delta}{\sigma}, \Delta, \quad (2.8.16)$$

где  $\sigma$ ,  $\delta$ ,  $\Delta$  вычислены согласно (2.8.13)–(2.8.15) в этом ст. с. ( $\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3$ ), будет хотя бы одна переменная знака. Мы будем исследовать случай единственного ст. с., т. е. когда выполнено (2.8.11) и тем самым  $\Delta > 0$ . Тогда последовательность знаков в (2.8.16) определяется следующим образом:

$$+, \quad \text{sign } \sigma, \quad \text{sign} \left( \delta - \frac{\Delta}{\sigma} \right), \quad +. \quad (2.8.17)$$

Значит, в последовательности (2.8.17) либо нет перемен знака, либо их две, т. е. единственное ст. с. — либо устойчивый «узел», либо «седло» (неустойчивое ст. с.), причем, «седло» с двумя выходящими и одной входящей сепаратрисой. Для поиска автоколебаний последний случай наиболее интересен. Если параметры системы (2.8.3) таковы, что ст. с. единственно и неустойчиво, то в области  $\Omega$  есть автоколебания. Расчеты показали, что в этом случае решение системы (2.8.3) стремится к некоторому предельному циклу в трехмерном фазовом пространстве  $(x_1, x_2, x_3)$ . Ясно, что автоколебания могут быть и не только при неустойчивости единственного ст. с.

Как было указано выше, система уже двух уравнений, аналогичная (2.8.3), демонстрирует большое разнообразие возможных режимов автоколебаний. Эта система является лишь частным случаем нашей при  $k_1 = 0$  или  $k_2 = 0$ , либо  $k_1 = k_2$ . В общем случае, тем более от нашей системы, следует ожидать сложного динамического поведения. Однако опыт численных расчетов и качественного анализа этих систем приводит к выводу, что в достаточно широкой области параметров автоколебания реализуются лишь при единственном и неустойчивом ст. с. Другие случаи существования автоколебаний характеризуются довольно узкими областями в пространстве параметров.

При задании параметров модели (2.8.2) наибольшую трудность представляет получение надежных оценок параметров констант скоростей брутто-реакций (2.8.1). Трудность состоит в том, чтобы, исходя из физико-химических соображений, представить сложную реакцию окисления индивидуальных углеводов всего лишь одним этапом, кинетический закон которого соответствует закону сохранения масс, и дать оценку параметров того этапа. Как известно [421], в механизме окисления индивидуальных углеводов должны присутствовать этапы зарождения цепи. Лимитирующими же для различных углеводов и в различных областях параметров могут быть разные этапы. Из предварительного анализа оценок параметров, имеющих в литературе [486], можно принять предэкспоненциальные множители:  $k_1^0 = 2,4 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ ,  $k_2^0 = 2,3 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ , энергии активации:  $E_1 = 214 \text{ кДж/моль}$ ,  $E_2 = 189 \text{ кДж/моль}$ .

Для анализа влияния состава реакционной смеси на характеристики автоколебаний удобно ввести два безразмерных параметра

$$a_i = \frac{X_i^0}{X_1^0 + X_2^0 + X_B^0}, \quad i = 1, 2, \quad (2.8.18)$$

соответствующие различным соотношениям изооктан/*n*-гептан в топливоздушном смеси. Здесь  $X_B^0$  — концентрация воздуха в реакционной смеси.

Таблица 2.1

Значения размерных параметров,  
отвечающих условиям проведения эксперимента

Параметр	Величина	Размерность	Параметр	Величина	Размерность
$X_1^0$	$\frac{3,136 \cdot 10^{-5}}{22,4}$	моль/см <sup>3</sup>	$-\Delta H_{P,1}$	5544	кДж/моль
$X_2^0$	$\frac{3,136 \cdot 10^{-5}}{22,4}$	моль/см <sup>3</sup>	$-\Delta H_{P,2}$	4872	кДж/моль
$V$	256	см <sup>3</sup>	$h$	$0,6 \cdot 10^{-6}$	кДж/моль
$q$	0,25	см <sup>3</sup> /с	$S$	191	см <sup>2</sup>
$\rho$	$0,3 \cdot 10^{-4}$	моль/см <sup>3</sup>	$T_0 = T_x$	582–594	К
$C_P$	166,2	Дж/моль·К			

Тогда величины  $a_i$  войдут в безразмерные параметры  $\beta_i$ . В соответствии с (2.8.18) октановое число (О. Ч.) =  $100a_1/(a_1 + a_2)$ .

Величины параметров модели (2.8.2), отвечающие эксперименту, приведены в табл. 2.1. Численные расчеты показали<sup>10)</sup>, что при значениях безразмерных параметров

$$Da_1 = 0,27108, \quad Da_2 = 0,44146, \quad \beta_1 = 0,25705, \quad \beta_2 = 0,15778, \\ \gamma_1 = 43,65, \quad \gamma_2 = 38,51, \quad s = 4,49, \quad a_1 + a_2 = 0,171,$$

отвечающих реальным условиям эксперимента ( $T_0 = T_x = 588$  К,  $a_1 = 0,111$ ,  $a_2 = 0,06$ ) выполняются достаточные в данном случае условия существования автоколебаний — ст. с. единственно и неустойчиво.

В автоколебательном режиме участки относительно медленного изменения низких температур чередуются с узкими температурными вспышками. Это отвечает экспериментально наблюдаемому характеру колебаний температуры горения. Аналогичный характер носит и изменение степеней превращения изооктана и *n*-гептана. Температурные максимумы естественным образом соответствуют почти полным степеням превращения изооктана и *n*-гептана.

Результаты варьирования параметра  $a_1$ , характеризующего содержание изооктана в топливе, что как амплитуда, так и период колебаний падают с уменьшением доли изооктана (растут с ростом О. Ч.). Аналогичные зависимости имеют место и при варьировании исходной температуры  $T_0 = T_x$  — колебания существуют в определенном интервале  $T_0$ , они возникают и исчезают скачком, их амплитуда и период падают с ростом  $T_0$ , что также хорошо соотносится с наблюдаемыми характеристиками в реальном эксперименте.

<sup>10)</sup> В проведении расчетов принимала участие Т. П. Пушкарева.

Время достижения первого температурного максимума  $\tau_{\max}$  существенно зависит от условий проведения процесса — от входной температуры и состава реакционной смеси. Величина  $\tau_{\max}$  по аналогии со временем индукции  $\tau_{\text{инд}}$  (время увеличения температуры  $x_3$  от 1 до некоторой величины, например, 1,05) может быть названа временем «зажигания». По переходным кривым аналогично могут быть построены зависимости  $\tau_{\text{инд}}(T_0)$  и  $\tau_{\text{инд}}(\text{О. Ч.})$ . Отметим, что характер влияния  $T_0$  и О. Ч. на  $\tau_{\max}$  согласуется с экспериментальными зависимостями времени индукции от  $T_0$  и О. Ч. Нам представляется, что значения  $\tau_{\max}$  и  $\tau_{\text{инд}}$  правомерно в нашем случае сравнивать, так как при монотонно нарастающем характере изменения температуры  $x_3$  в переходном режиме чем больше  $\tau_{\text{инд}}$ , тем больше и  $\tau_{\max}$ , т. е. в определенном смысле они пропорциональны. Вообще говоря, корреляция  $\tau_{\max}(T_0, \text{О. Ч.})$  может наблюдаться в более широкой области параметров, нежели зависимости характеристик автоколебаний от  $T_0$  и О. Ч. — колебания могут существовать лишь в ограниченной области параметров. Поэтому для практических целей методика определения О. Ч. по характеристикам автоколебаний может быть дополнена анализом времени «зажигания» или времени индукции процесса холоднотламенного окисления исследуемого топлива.

Таким образом, математическая модель (2.8.3) качественно описывает полученные в эксперименте характеристики холоднотламенного горения модельной смеси «изооктан-*n*-гептан», протекающего в реакторе идеального смешения и имеющего при определенных условиях автоколебательный характер. Изученные на модели зависимости амплитуды и периода колебаний от состава и начальной температуры модельной смеси (или, что то же, от температуры холодильника, так как  $T_0 = T_x$ ) говорят о возможности четкой корреляции между этими характеристиками и хорошо соответствуют эксперименту.

Полученная корреляция может быть использована для определения О. Ч. бензинов. Тем самым проведенные расчеты (а также результаты моделирования реактора идеального вытеснения, которые мы здесь не приводим) показывают, что бруто-схема процесса (2.8.1), положенная в основу моделирования, на данном этапе детализации вполне работоспособна. Вполне возможно, что для более точного количественного описания наблюдаемых эффектов потребуется ее усложнение, например, учет изменения концентрации кислорода.

Заканчивая раздел, посвященный построению и анализу простых моделей, которые в определенном смысле можно назвать базовыми нелинейными моделями химической кинетики, необходимо отметить их общеметодологическое значение. С одной стороны, они, несмотря на свою кажущуюся простоту, могут демонстрировать довольно сложное поведение. И это еще нужно осмыслить. Почему модели простые — а динамика сложная. Что это — замысел всевышнего? Известная простая модель Лоренца тоже не дает ответа на этот вопрос. С другой стороны, выделение простых моделей полезно при анализе конкретных ситуаций. При построении модели реального процесса они могут быть использованы как отдельные кирпичики или блоки. Далее, различные новые методы и технологии исследования динамических систем удобнее сначала опробовать и совершенствовать на базовых моделях, свойства которых уже достаточно хорошо изучены. Например, в химической технологии такой

базовой моделью является модель реактора идеального смешения с одной экзотермической реакцией (модель Ариса—Амундсона или модель CSTR — Continuous State Tank Reactor<sup>11)</sup>), в теории горения — модель Зельдовича—Семенова, в теории полимеризации — модель Вольтера—Сальникова. Присутствие в этих моделях нелинейности типа  $e^x$  приводит к удивительному разнообразию свойств соответствующей динамической модели. К настоящему времени, например, обнаружено существование более 35 различных типов фазовых портретов. И все еще актуально — а кто больше?

---

<sup>11)</sup> Многозначительно название статьи: *Aris R., Farra W. Yet who would have throught the old man to have so much blood in him // Chem. Eng. Sci. 1986. Vol. 41. № 6. P. 1385.* «Кто бы мог подумать, что в этом старике столько крови» — эта фраза из Макбета может быть использована в качестве эпитафии во многих публикациях, посвященных обнаружению все новых свойств в давно известных классических моделях.

## Глава 3

### **Осложняющие факторы**

*Картина «Бой в Крыму».  
Все в дыму — ничего не видно.*

Автор неизвестен

*Я понимаю, поэтому я вижу.  
Я вижу, потому что я понимаю.*

Научный фольклор

В предыдущей главе в основном изучались критические эффекты чисто кинетической природы. В частности, были выяснены условия, при которых возможна множественность стационарных состояний в кинетической области, обусловленная лишь нелинейностью схемы химического превращения. Понятно, что такая ситуация осуществления процесса является довольно идеализированной.

При реальном проявлении критических эффектов существенную роль могут играть макрокинетические факторы (неизотермичность, флуктуации, диффузия, непостоянство концентраций наблюдаемых веществ и т. п.), а также химическая неидеальность (отклонение от закона действия масс) и сложность системы. Эти дополнительные физические факторы, с одной стороны, могут в значительной степени исказить наблюдаемую картину критического явления, имеющего место в кинетической области, а с другой стороны, могут привести к появлению нового качества. Например, в системах типа «реакция + диффузия» могут появиться диссипативные структуры, фронтальные режимы и т. д.

В данной главе мы проанализируем влияние следующих осложняющих факторов:

- сложность системы (многомаршрутные реакции, двухцентровые механизмы);
- флуктуации;
- химическая неидеальность (термодинамические ограничения);
- осуществление реакции в химическом реакторе (идеальное смешение, идеальное вытеснение);
- неизотермичность;
- диффузия (диссипативные структуры, фронтальные явления);

на особенности проявления критических эффектов (в основном множественности стационарных состояний в кинетической области). Ясно, что этот список носит далеко не исчерпывающий характер. Он может быть существенно детализирован и дополнен. Однако нашей задачей является обратить внимание на ряд принципиальных моментов, в частности показать, что в основе сложного динамического поведения химически реагирующих систем для ряда основных макрокинетических факторов может лежать нетривиальная динамика чисто химической природы. Представляется, что знание особенностей влияния отдельных из перечисленных факторов может быть полезно при интерпретации реального эксперимента, характеризующегося критическими эффектами. Оно позволит вычленить в сложной наблюдаемой картине отдельные составляющие и выделить основные причины тех или иных ее особенностей.

### 3.1. Сложность системы

В главе 2 предложены простейшие схемы реакций, допускающих множественность стационарных состояний. Очевидно, в детальных механизмах реальных систем они могут фигурировать в качестве лишь фрагментов, например, могут выступать в качестве одного из возможных маршрутов сложной схемы превращений. С другой стороны, сложность конкретной ситуации может характеризоваться еще тем, что реакция может идти на разных видах активных центров, например когда катализатор представляет собой сплав. Как будет показано ниже, выделенные случаи имеют каждый свою специфику в проявлении критических эффектов. Здесь мы пока не выходим из кинетической области, а проанализируем влияние сложности схемы превращений на особенности наблюдаемых характеристик сложной химической реакции.

#### 3.1.1. Влияние малого нелинейного маршрута на скорость каталитической реакции

Механизмы сложных гетерогенно-каталитических реакций часто содержат стадии, в которых участвует более одной молекулы промежуточных веществ (нелинейные стадии). Возможны случаи, когда механизмы реакции содержат маршруты реакций как с линейными (линейные маршруты), так и нелинейными стадиями (нелинейные маршруты). Нелинейный маршрут может содержать стадию взаимодействия различных промежуточных веществ. Примером такого механизма может являться механизм окисления  $\text{SO}_2$  на ванадиевом катализаторе [233]. В этом случае схема реакции включает линейный и нелинейный маршруты, которым соответствует одно и то же брутто-уравнение  $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ . Нелинейный маршрут тождественен адсорбционному механизму ( $\text{A}_2 + 2\text{Z} \rightleftharpoons 2\text{AZ}$ ;  $\text{B} + \text{Z} \rightleftharpoons \text{BZ}$ ;  $\text{AZ} + \text{BZ} \rightarrow 2\text{Z} + \text{AB}$ ), стационарные и нестационарные характеристики которого изучены в главе 2. В частности, показано, что это простейший механизм, обеспечивающий множественность стационарных состояний поверхности катализатора. Проанализируем влияние дополнительного нелинейного маршрута на общую скорость реакции.

Если бы нелинейный маршрут отсутствовал вовсе, а линейный представлял бы собой двухстадийный механизм с необратимыми стадиями

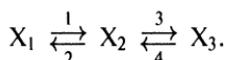


где  $X_1, X_2$  — промежуточные вещества, то стационарная скорость реакции выражалась бы следующим образом:

$$W = \frac{b_1 b_2}{b_1 + b_2}, \quad (3.1.1)$$

где  $b_1$  и  $b_2$  — веса соответствующих реакций, т. е. скорости реакций при единичных концентрациях участвующих в них промежуточных веществ. Веса равны  $k_i c_j$  для тех реакций, где участвует газообразное вещество ( $k_i$  — константа скорости реакции;  $c_j$  — концентрация газообразного вещества), либо  $k_i$  — для реакций, где газообразные вещества не участвуют.

Предположим далее, что существует дополнительный линейный маршрут, и обоим маршрутам соответствует одно и то же брутто-уравнение:



Общая скорость реакции по двум маршрутам выразится:

$$W = \frac{b_1 b_2 b_4 + b_3 b_4 b_1}{(b_1 + b_2) b_4 + b_1 b_3} = \frac{b_1 (b_2 + b_3)}{b_1 + b_2 + b_1 b_3 / b_4}.$$

Если относительный вклад 2-го маршрута мал, то

$$W = \frac{b_1 b_2}{b_1 + b_2 + b_1 b_3 / b_4}. \quad (3.1.2)$$

Из выражения (3.1.2) видно, что дополнительный медленный маршрут может оказывать сильное тормозящее влияние на скорость реакции вследствие уменьшения концентраций промежуточных веществ  $X_1$  и  $X_2$ .

Покажем, что добавление нелинейного маршрута с малой скоростью может привести не только к количественным, но и к качественным изменениям кинетических зависимостей.

Пусть дана схема:

- 1)  $A_1 + X_1 \rightleftharpoons X_2$ ,
- 2)  $X_2 \rightleftharpoons X_1 + A_2$ ,
- 3)  $A_1 + X_2 \rightleftharpoons X_3$ ,
- 4)  $2X_2 \rightarrow 2X_4$ ,
- 5)  $X_3 + X_4 \rightarrow 2X_2 + A_2$ .

Целевым маршрутом здесь является линейный, образованный стадиями 1), 2) с брутто-реакцией  $A_1 \rightleftharpoons A_2$ . Дополнительный маршрут — нелинейный, образованный стадиями 3), 4), 5). Его брутто-реакция  $2A_1 \rightarrow 2A_2$ .

Легко показать, что стационарные концентрации промежуточных веществ, отвечающие этой схеме, определяются согласно уравнениям

$$(1 - x_4)(B_1 + x_4)^2 = B_2 x_4 (B_3 + x_4),$$

$$x_2 = \frac{1 - x_4}{A + \frac{b_3}{b_{-3} + b_5 x_4}}, \quad x_1 = \frac{(b_2 + b_{-1})x_2}{b_1 + b_{-2}}, \quad x_3 = \frac{b_3 x_2}{b_{-3} + b_5 x_4}, \quad (3.1.3)$$

$$A = 1 + \frac{b_2 + b_{-1}}{b_1 + b_{-2}}, \quad B_1 = \frac{b_3}{b_5}, \quad B_2 = \frac{b_3 A}{2b_4}, \quad B_3 = B_1 + \frac{b_3}{b_5 A}.$$

Скорость по линейному и нелинейному маршрутам соответственно представляются в виде:

$$W_1 = b_1 x_1 - b_{-1} x_2, \quad W_2 = b_5 x_3 x_4. \quad (3.1.4)$$

Уравнение (3.1.3) в некоторой области параметров может иметь три положительных решения, что соответствует нескольким стационарным состояниям поверхности. Для этой области характерно следующее. Скорость по нелинейному маршруту  $W_2$  может быть более чем на порядок меньше скорости по целевому линейному маршруту  $W_1$ . Но именно из-за наличия нелинейного маршрута после определенного, критического значения параметра наблюдается резкое изменение кинетических зависимостей. Иллюстрирующие расчеты проводились при следующих величинах параметров:  $k_1 = k_2 = 100$ ;  $k_{-1} = k_{-2} = 20$ ;  $k_3 = 5$ ;  $k_{-3} = 0,5$ ;  $k_4 = 7,5$ ;  $k_5 = 2$ ; парциальные давления  $p_1, p_2$  веществ  $A_1, A_2$  рассматривались как параметры, причем  $p_1 + p_2 = 1$ . Варьируемым параметром являлась степень превращения  $\xi = (p_1^0 - p_1)/p_1^0$  ( $p_1^0 = 0,5$ ).

На рис. 3.1 даны зависимости  $W_{1,2}(\xi)$ . В области больших степеней превращения концентрации промежуточных веществ, участвующих в нелинейном маршруте, ( $X_3, X_4$ ) достаточно велики. Однако скорость по нелинейному

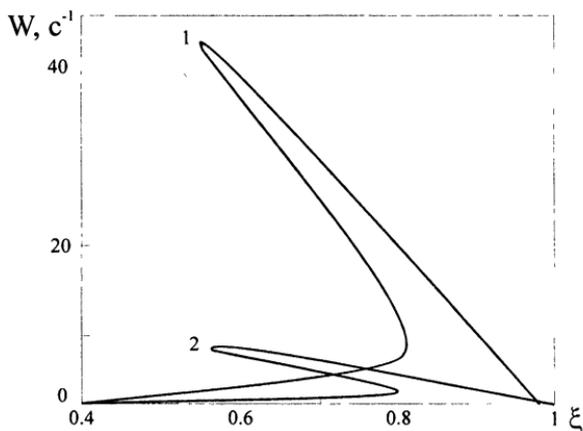


Рис. 3.1. Зависимость стационарных характеристик от степени превращения  $\xi$  — скоростей  $W_1$  и  $W_2$  по линейному и нелинейному маршрутам

маршруту чрезвычайно мала ( $W_2/W_1 < 0,1$ ). По мере роста степени превращения происходит перераспределение состава поверхности: концентрация  $x_3$  и  $x_4$  падает,  $x_1$  и  $x_2$  растет. При достижении определенной степени превращения скорость по обоим маршрутам резко падает. Становятся незначительными концентрации всех промежуточных веществ, кроме  $x_3$ .

Смысл нашего примера состоит в том, что нелинейный маршрут, вклад которого в общую скорость превращения вещества  $A_1$  незначителен, приводит к качественному изменению кинетических зависимостей (их «срыву» при определенном значении параметра  $\xi$ ).

Важным обстоятельством является то, что наличие дополнительного нелинейного маршрута приводит к качественному изменению зависимости состава поверхности от параметра. Очевидно, что если бы нелинейный маршрут отсутствовал вовсе, то с падением степени превращения  $\xi$  концентрация  $x_1(\xi)$  и скорость  $W(\xi)$  падали бы, а  $x_2(\xi)$  возрастала.

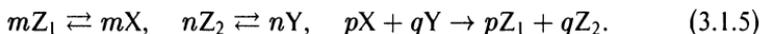
Нелинейный дополнительный маршрут приводит к тому, что с ростом  $\xi$  состав поверхности существенно перераспределяется:  $x_1(\xi)$  и  $x_2(\xi)$  растут вплоть до критической величины  $\xi$ .

Аналогичные зависимости были получены при численном исследовании механизма окисления  $SO_2$  с целью интерпретации экспериментально полученного критического эффекта. Скорость по нелинейному маршруту в области множественности стационарных состояний могла быть мала. Однако, несмотря на это, модель обнаруживала ярко выраженный критический эффект [461].

Таким образом, нелинейный маршрут с малой скоростью может рассматриваться как источник слабого управляющего сигнала, обеспечивающего качественное и количественное изменение кинетических зависимостей.

### 3.1.2. Двухцентровые механизмы

Различные стадии каталитической реакции могут осуществляться с участием активных центров разной природы [341, 342]. Механизмы, учитывающие это, должны либо содержать независимые маршруты, каждый из которых протекает на специфическом активном центре, либо включать в себя стадию взаимодействия промежуточных веществ, содержащих различные активные центры. Именно таковым является простой модельный механизм

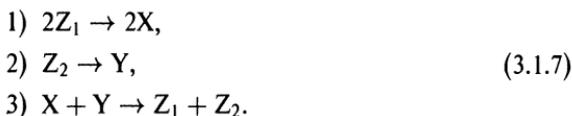


Схемы (3.1.5) с учетом двух законов сохранения  $x + z_1 = c_1$ ,  $y + z_2 = c_2$  отвечает следующая стационарная кинетическая модель:

$$\begin{aligned} mk_1(c_1 - x)^m - mk_{-1}x^m - pk_3x^p y^q &= P(x, y) = 0, \\ nk_2(c_2 - y)^n - nk_{-2}y^n - qk_3x^p y^q &= Q(x, y) = 0, \end{aligned} \quad (3.1.6)$$

где  $x, y$  — концентрации веществ X, Y соответственно;  $k_i$  — константы скоростей соответствующих реакций; стехиометрические коэффициенты  $m, n, p, q \geq 1$ . Система (3.1.6) нелинейна, однако мы покажем, что она имеет единственное положительное решение  $x < c_1$ ,  $y < c_2$ . Действительно,

уравнение  $Q(x, y) = 0$  задает однозначную в интересующей нас области изменения  $x$  зависимость  $y = \varphi(x)$ . Тогда, дифференцируя  $P(x, \varphi(x)) = 0$ , легко получить, что  $dP/dx < 0$ , т. е. уравнение  $P(x, \varphi(x)) = 0$  имеет единственное решение. Рассмотрим случай  $m = 2$ ,  $n = p = q = 1$ , т. е. схему



Если активные центры тождественны ( $Z_1 \equiv Z_2$ ), то схема (3.1.7) является простейшим каталитическим механизмом, допускающим множественность стационарных состояний (ст. с). Однако аналогичная схема для двух разных центров дает уже единственность ст. с. Специфика схемы (3.1.7) состоит в том, что в ней нет реакций взаимодействия различных промежуточных веществ, содержащих активный центр одной природы. Стадия взаимодействия 3) — реакция между промежуточными веществами на разных центрах, не дает множественности ст. с. Представляется, что это свойство может проявиться и в более общем случае, т. е. для множественности ст. с. необходимо наличие стадии взаимодействия различных промежуточных веществ, содержащих активный центр одного вида.

В том случае, когда реакция на обоих центрах идет независимо, стационарные и динамические характеристики соответствующих кинетических моделей просто складываются. Такая ситуация может отвечать протеканию реакции на сплавах. Здесь очевидно появление промежуточных ст. с., отвечающих различным сочетаниям устойчивых ст. с. для каждого из центров  $Z_1, Z_2$ .

Промежуточные ст. с. могут быть реализованы, если есть возможность создания различных начальных условий для каждого  $Z_i$  независимо друг от друга. Появление промежуточных ст. с. становится маловероятным, если начальные состояния обоих центров не являются независимыми. Однако и в этом случае зависимость суммарной стационарной скорости реакций  $W = W_1 + W_2$  на обоих центрах  $Z_1, Z_2$ , например, от  $T$  может быть более сложной, нежели скорости  $W_1, W_2$  на каждом из  $Z_1, Z_2$ : в данном интервале изменения  $T$  графики зависимостей  $W_1(T), W_2(T)$  существенно различаются. Суммарная картина может быть тем более сложной, если на разных центрах реакция идет по разным механизмам.

Поведение во времени наблюдаемой скорости реакции на двух центрах  $W(t) = W_1(t) + W_2(t)$  также может быть существенно сложнее по сравнению с зависимостями  $W_1(t), W_2(t)$ . Приведем пример сложения динамических характеристик, отвечающих автоколебательному режиму протекания реакции. Пусть на каждом из центров осуществляется реакция по механизму  $2Z_i \rightleftharpoons 2X_i, Z_i \rightleftharpoons Y_i, X_i + Y_i \rightarrow 2Z_i, Z_i \rightleftharpoons S_i, i = 1, 2$ , допускающему автоколебания скорости реакции (см. главу 2). Если периоды колебаний на каждом из центров незначительно отличаются, то поведение суммарной скорости  $W(t)$  будет достаточно сложным (квазихаотическим [465]).

Таким образом, наблюдаемая суммарная зависимость  $W(t)$  может иметь сложный характер, хотя каждая из зависимостей  $W_1(t), W_2(t)$  достаточно

проста. В частности, как уже отмечалось в главе 2, обнаруженные в последнее время сложные колебательные режимы в реальных системах могут объясняться тем, что процесс идет на двух центрах, на каждом из которых осуществляются простые колебания с близкими характеристиками. Здесь возможна имитация «странного аттрактора». С другой стороны, в тех случаях, когда, например, наблюдаются автоколебания скорости с регулярными характеристиками, встает вопрос о том, как и почему осуществляется синхронизация этих колебаний на катализаторе, содержащем активные центры разной природы.

Покажем теперь, что наличие даже медленных обменных реакций между центрами может привести к существенному изменению наблюдаемых стационарных характеристик. Дополним схему (3.1.7), которая характеризуется единственностью ст. с., стадией типа 4)  $Z_1 \rightleftharpoons Z_2$ . В этом случае кинетическая модель в ст. с. примет вид

$$\begin{aligned} 2k_1z_1^2 - k_3xy &= 0, & z_2 &= z_1 \frac{k_4}{k_{-4}}, \\ k_2z_2 - k_3xy &= 0, & z_1 + z_2 + x + y &= 1. \end{aligned} \quad (3.1.8)$$

Очевидно, что система (3.1.8) аналогично простейшему каталитическому триггеру может иметь до четырех ст. с.: два граничных

- 1)  $x = 0, y = 1, z_1 = z_2 = 0,$
- 2)  $x = 1, y = 0, z_1 = z_2 = 0;$

и два внутренних, определяемых из уравнения

$$x \left( 1 - z^* \left( 1 + \frac{k_4}{k_{-4}} \right) - x \right) = \frac{k_2k_4z^*}{k_3k_{-4}}, \quad \text{где } z^* = \frac{k_2k_4}{2k_1k_{-4}}.$$

Необходимым и достаточным условием существования двух внутренних ст. с. является неравенство

$$\frac{k_2k_4}{k_3k_{-4}} z^* < \frac{1}{2} \left( \frac{1}{2} - z^* \left( 1 + \frac{k_4}{k_{-4}} \right) \right). \quad (3.1.9)$$

Заметим, что в (3.1.9) входит лишь отношение  $k_4/k_{-4}$ , а не их абсолютные величины. Поэтому для механизма (3.1.7) множественность ст. с. может возникнуть за счет даже малой равновесной стадии обмена между центрами. Так же, как и выше в подразделе 3.1.1, данный пример показывает, что малость скоростей стадий еще не означает малого влияния их на стационарные характеристики.

Таким образом, стационарные и динамические характеристики механизмов с двумя активными центрами могут быть существенно сложнее таких характеристик для каждого из центров. Источником появления множественности стационарных состояний для рассмотренных механизмов могут служить реакции взаимоперехода активных центров, способствующие уменьшению числа независимых линейных соотношений<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Здесь уместно вспомнить образ — «игра теней в пещере Платона». Сочетание двух достаточно простых факторов — света костра и движения воздуха, приводят к изощренной динамике теней на стенах пещеры.

Результаты данного параграфа показывают, что наблюдаемая картина критических явлений для сложных систем (многомаршрутных или систем составного типа) может быть достаточно сложной и в чисто кинетической области без учета «сторонних» (терминология Темкина [385]) физических процессов. Поэтому при интерпретации сложного динамического поведения какой-либо конкретной системы важно выделить ее составляющие, характеристики которых могут быть значительно проще нежели суммарная совокупность экспериментально наблюдаемых зависимостей. Все это выдвигает специальные требования, с одной стороны, к технике обработки эксперимента, характеризующегося критическими эффектами, и, с другой — к методике проведения самого эксперимента.

### 3.2. Флуктуации

Как показывают исследования [107, 298], даже малые флуктуации могут оказывать существенное влияние на особенности динамического поведения системы. Наиболее наглядно это влияние для систем, характеризующихся критическими эффектами — в окрестности бифуркации (вблизи критических значений параметров) флуктуации могут привести к коренной перестройке наблюдаемых стационарных и динамических характеристик системы. В данном параграфе будет проанализировано влияние флуктуаций на динамику химической реакции, имеющей в качестве стационарного состояния «безразличное равновесие».

В качестве конкретной системы рассматривается химическая реакция, механизм которой задается совокупностью стадий

- 1)  $Z \rightarrow X$ ,
- 2)  $Z \rightarrow Y$ ,
- 3)  $X + Y \rightarrow 2Z$ .

Соответствующая кинетическая модель имеет вид

$$\dot{x} = k_1 z - xy, \quad \dot{y} = k_2 z - xy, \quad (3.2.1)$$

где  $z = 1 - x - y$ ;  $x, y, z$  — концентрации веществ  $X, Y, Z$  соответственно;  $k_1, k_2$  — константы скоростей реакций, без ограничения общности можно считать  $k_3 = 1$ . Уравнения (3.2.1) рассматриваются в треугольнике:  $\{x \geq 0, y \geq 0, x + y \leq 1\}$ , который является инвариантным множеством динамической системы (3.2.1). Если флуктуаций нет, то при  $k_1 = k_2 = k$  система (3.2.1) имеет целую кривую стационарных состояний — безразличное равновесие:

$$y = 1 - (1 + k) \frac{x}{k + x}. \quad (3.2.2)$$

Предположим, что флуктуируют константы скоростей  $k_1, k_2$ , т. е.

$$k_1 = k + f(t), \quad k_2 = k + \varphi(t),$$

где  $f(t), \varphi(t)$  — гауссовские независимые случайные силы,

$$\begin{aligned} \langle f(t) \rangle = \langle \varphi(t) \rangle = 0, \quad \langle f(t)\varphi(t') \rangle = 0, \\ \langle f(t)f(t') \rangle = 2S\delta(t-t'), \quad \langle \varphi(t)\varphi(t') \rangle = 2D\delta(t-t'). \end{aligned}$$

Они  $\delta$ -скоррелированы по времени, т. е. время корреляции (время памяти) этих сил гораздо меньше всех характерных времен модели (3.2.1). Интенсивности  $S$  и  $D$  сил  $f(t)$  и  $\varphi(t)$  предполагаются, вообще говоря, разными. Содержательный смысл флуктуаций  $k_1, k_2$  может, например, состоять в том, что флуктуируют парциальные давления реагентов в газовой фазе, которые входят в качестве множителей в  $k_1, k_2$ .

С помощью преобразования

$$u = \frac{1}{2} \left( \frac{k+1}{k+x} x - 1 + y \right), \quad v = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{k+1}{k+x} x + y \right)$$

кривая безразличного равновесия (3.2.2) переводится в отрезок прямой  $u = 0$ ,  $v \in [0, 1]$ . Можно показать, что при достаточно малых отклонениях  $u$  от линии безразличного равновесия и при надлежащем выборе  $D$  и  $S$  (таких, что  $\bar{u}, (\bar{u}^2)^{1/2} \ll k, v$ ) уравнения (3.2.1) в новых переменных преобразуют вид

$$\dot{u} = -\gamma_1 u + B_1 \varphi + B_2 f, \quad \dot{v} = -\gamma_2 v + B_1 \varphi - B_2 f, \quad (3.2.3)$$

где

$$\begin{aligned} \gamma_1 = \frac{(k+v)^2 + k(k+1)}{k+v}, \quad \gamma_2 = \frac{k(k+1) - (k+v)^2}{k+v}, \\ B_1 = \frac{v(1-v)}{2(k+v)}, \quad B_2 = v(1-v) \frac{k+v}{2k(k+1)}. \end{aligned}$$

По переменной  $u$  имеет место быстрая релаксация с характерным временем  $\tau \sim 1/\gamma_1$ . Изменение  $v$  обусловлено лишь действием малых случайных сил. Поэтому  $u$  можно рассматривать как быстро релаксирующую переменную, распределение вероятности для которой успевает подстроиться к мгновенному значению медленной переменной  $v$ . В этом случае в уравнении для  $u$  из системы (3.2.3) можно положить  $v = \text{const}$ , т. е.

$$\dot{u} = -\gamma_1 u + B_1 \varphi + B_2 f, \quad (3.2.4)$$

где  $\gamma_1, B_1, B_2 = \text{const}$ . Стохастическому дифференциальному уравнению (3.2.4) соответствует следующее уравнение Фоккера—Планка для плотности вероятности

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial u} (\gamma_1 u P) + \frac{\partial^2}{\partial u^2} ((DB_1^2 + SB_2^2)P), \quad (3.2.5)$$

При фиксированном  $v$  уравнение (3.2.5) имеет стационарное решение

$$P(u) = C \sqrt{\frac{\gamma_1}{DB_1^2 + SB_2^2}} \cdot \exp \left\{ -\frac{\gamma_1 u^2}{DB_1^2 + SB_2^2} \right\}, \quad (3.2.6)$$

где  $C = (\pi)^{-1/2}$  при достаточно малых  $S$  и  $D$ . Из (3.2.6) вытекает:  $\bar{u} = 0$ ,  $\bar{u}^2 = (DB_1^2 + SB_2^2)/\gamma_1$ , что обеспечивает выполнение условий применимости основного приближения  $\bar{u}$ ,  $(\bar{u}^2)^{1/2} \ll k, v$ .

Уравнение для  $v$  из (3.2.3) требует более тонкого анализа. Заметим, что наряду с  $\varphi$  и  $f$  в него входит флуктуирующая величина  $u(t)$ , которая, вообще говоря, имеет тот же порядок, что и случайные силы  $f$  и  $\varphi$ . Поэтому в уравнении для  $v$  изменением  $u$  пренебрегать нельзя. Однако из (3.2.5)  $u(t)$  можно найти в явном виде. Тогда можно записать:

$$\dot{v} = -\gamma_2(v) \int_0^t \exp \left\{ - \int_{t'}^t \gamma_1(v(t'')) dt'' \right\} \times \\ \times (B_1(v(t'))\varphi(t') + B_2(v(t'))f(t')) dt' + B_1(v(t))\varphi(t) - B_2(v(t))f(t). \quad (3.2.7)$$

Выражение (3.2.7) — интегродифференциальное стохастическое уравнение. Благодаря интегральному члену случайный процесс  $v(t)$  имеет теперь «память», т. е. не является марковским. Поэтому (3.2.7) нельзя непосредственно сопоставить уравнение Фоккера—Планка. Однако такое уравнение можно получить для плотности вероятности, сглаженной по временам порядка  $t \gtrsim 1/\gamma_1$ . Можно показать, что для этой функции распределения  $P(v, t)$  уравнение Фоккера—Планка примет вид

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial v}(K_1(v)P) + \frac{\partial^2}{\partial v^2}(K_2(v)P),$$

где коэффициенты  $K_1(v)$ ,  $K_2(v)$  удастся выписать в явном виде:

$$K_2 = SB_2^2 \left(1 + \frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right)^2 + DB_1 \left(1 - \frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right)^2, \\ K_1 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right) \frac{d}{dv}(DB_1^2) + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\gamma_2}{\gamma_1}\right) \frac{d}{dv}(SB_2^2) + \\ + 2DB_1^2 \frac{d}{dv} \left(1 - \frac{\gamma_2}{2\gamma_1}\right)^2 - 2SB_2^2 \frac{d}{dv} \left(1 + \frac{\gamma_2}{2\gamma_1}\right)^2.$$

Стационарное распределение вероятности  $\bar{P}$  дается интегралом

$$\bar{P}(v) = \frac{N}{K_2(v)} \exp \left\{ \int_0^v \frac{K_1(v')}{K_2(v')} dv' \right\}, \quad (3.2.8)$$

где  $N$  — нормировочный множитель,

$$N = \left( \int_0^1 K_2^{-1}(v) \exp \left\{ \int_0^v \frac{K_1(v')}{K_2(v')} dv' \right\} dv \right)^{-1}.$$

Если распределение (3.2.8) оказывается ненормируемым ввиду сильной расходимости на одном из концов отрезка  $v \in [0, 1]$ , то это означает, что осредненные концентрации веществ  $X$  или  $Y$  близки к 0 (происходит «вымирание» молекул  $X$  или  $Y$ ). В этом случае  $\bar{P} = \delta(v)$  или  $\bar{P} = \delta(v - 1)$ .

Поскольку наиболее важен характер функции  $\bar{P}(v)$  вблизи концов отрезка  $[0, 1]$ , получим приближенные выражения для стационарной функции распределения в этих областях.

Вблизи точек 0 и 1 коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$  таковы:

$$K_2 \approx \frac{S + D}{(2k + 1)^2} \left\{ \begin{array}{ll} v^2, & v \rightarrow 0 \\ (v - 1)^2, & v \rightarrow 1 \end{array} \right\}; \quad \beta = \frac{S + D}{(2k + 1)^2},$$

$$K_1 \approx \left( \frac{D}{k} + \frac{S}{k + 1} \right) \frac{v}{2(2k + 1)} = \alpha_0 v, \quad v \rightarrow 0,$$

$$K_1 \approx \left( \frac{D}{k + 1} + \frac{S}{k} \right) \frac{1 - v}{2(2k + 1)} = \alpha_1(1 - v), \quad v \rightarrow 1.$$

Поэтому вблизи точек  $v = 0$  и  $v = 1$  стационарное распределение имеет вид:

$$\bar{P}(v) \approx \text{const} \cdot v^{(\alpha_0/\beta)-2}, \quad \bar{P}(v) \approx \text{const} \cdot (1 - v)^{(\alpha_1/\beta)-2}.$$

Чтобы это распределение было нормируемым, должно одновременно выполняться:  $\alpha_0/\beta > 1$  и  $\alpha_1/\beta > 1$  или, используя конкретные выражения для  $\alpha_{0,1}$  и  $\beta$ ,

$$\frac{k}{k + 1} < \frac{D}{S} < \frac{k + 1}{k}.$$

Если  $D/S < k/(k + 1)$ , то происходит «вымирание» молекул  $Y$ , тогда стационарное распределение есть  $\bar{P} = \delta(v)$ . Характерное время «вымирания» дается выражением:

$$\tau_y = \frac{1}{\beta^{3/2}(1 - \alpha_0/\beta)} = \left( \frac{2k + 1}{\sqrt{S + D}} \right)^3 \frac{2k(1 + D/S)}{k/(k + 1) - D/S}.$$

Если  $D/S > (k + 1)/k$ , то происходит «вымирание» молекул  $X$ , тогда стационарное распределение есть  $\bar{P} = \delta(v - 1)$ . Характерное время «вымирания» дается выражением:

$$\tau_x = \frac{1}{\beta^{3/2}(1 - \alpha_1/\beta)} = \left( \frac{2k + 1}{\sqrt{S + D}} \right)^3 \frac{2(k + 1)(1 + D/S)}{D/S - (k + 1)/k}.$$

Даже если стационарное распределение (3.2.8) нормируемо, плотность вероятности может обращаться в бесконечность на одном из концов отрезка  $[0, 1]$ . Возможны следующие случаи:

- а)  $1 < \alpha_0/\beta < 2$ ,  $\alpha_1/\beta > 2$ . Плотность вероятности обращается в бесконечность в точке  $v = 0$  и стремится к нулю при  $v \rightarrow 1$ ;

- б)  $\alpha_0/\beta > 2$ ,  $\alpha_1/\beta > 2$ . Плотность вероятности обращается в нуль в обеих граничных точках;
- в)  $\alpha_0/\beta > 2$ ,  $1 < \alpha_1/\beta < 2$ . Плотность вероятности обращается в бесконечность в точке  $v = 1$  и стремится к нулю при  $v \rightarrow 0$ ;
- г)  $1 < \alpha_0/\beta < 2$ ,  $1 < \alpha_1/\beta < 2$ . Плотность вероятности обращается в бесконечность на обоих концах отрезка  $[0, 1]$ .

Подчеркнем, что во всех перечисленных выше случаях распределение вероятности (3.2.8) нормируемо.

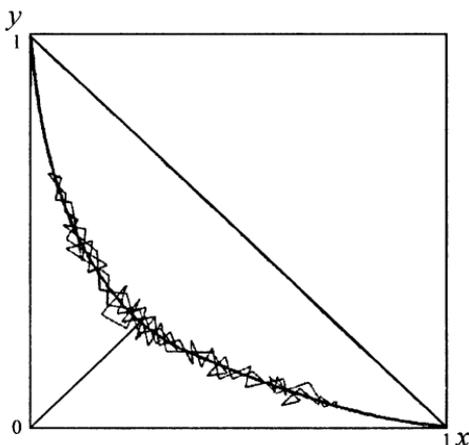
Стационарное распределение плотности вероятности на плоскости  $(u, v)$  дается произведением  $\Phi(u, v) = P(u)\bar{P}(v)$ , где  $\bar{P}(v)$  описывается выражением (3.2.8), если оно нормируемо, а  $P(u)$  определяется выражением (3.2.6). При необходимости можно произвести обратные замены переменных и вернуться к переменным  $x$  и  $y$ ; следует лишь учесть, что при замене переменных функция распределения умножается на якобиан перехода от одной системы переменных к другой.

Численное моделирование проводилось путем интегрирования системы (3.2.1), где  $k_i(t)$  вычислялись с использованием датчика случайных чисел. При варьировании параметров  $k, S, D$  удается воспроизвести различные возможные режимы стационарных распределений  $x, y$ . Один из возможных фазовых портретов (3.2.1) показан на рис. 3.2. Система сначала быстро приходит в некоторую окрестность кривой безразмерного равновесия, а дальнейшее ее

поведение в среднем существенно зависит от характеристик флуктуирующих параметров.

Таким образом, показано, что если детерминированная химическая система имеет безразличное равновесие, то в условиях даже малых шумов, меняя их интенсивности, можно эффективно управлять ее поведением. Можно добиваться заданных соотношений между средними концентрациями реагентов.

Влияние флуктуаций на динамику системы наиболее ярко проявляется для рассмотренного случая безразличного равновесия. Однако более типична ситуация, характеризующаяся просто множественностью стационарных состояний.



**Рис. 3.2.** Фазовый портрет системы (3.2.1) при флуктуирующих параметрах

Здесь зависимость, например, стационарной скорости реакции  $w$  от какого-либо параметра (для определенности примем температуры  $T$ ), имеет  $S$ -образный вид. При бифуркационных значениях  $T_1, T_2$  в детерминированной постановке значения  $w(T)$  скачком переходят с одной ветви устойчивых ста-

ционарных состояний на другую. Размер такой области температур, где зависимость  $w(T)$  имеет гистерезисный характер, определяется разностью  $T_2 - T_1$ .

В окрестности бифуркационных значений  $T_1, T_2$  устойчивое и неустойчивое стационарные состояния близки, поэтому небольшие флуктуации могут относительно быстро вывести систему из окрестности стационарного состояния с малой областью притяжения (в этом случае можно говорить об индуцированном шумом переходе с одного стационарного состояния на другое). Из окрестности нового стационарного состояния с большой областью притяжения за ограниченный промежуток времени при малых флуктуациях система не уйдет. Значит, наблюдаемые размеры гистерезиса будут уже по сравнению с детерминированной ситуацией. Здесь можно говорить, что флуктуации приводят к уменьшению наблюдаемой области множественности стационарных состояний (эффект «затирания» критического явления). При этом существенное значение имеют как характеристики флуктуаций, так и время наблюдения.

### 3.3. Химическая неидеальность

Согласно определению, приведенному в главе 1, для химически неидеальной системы, например, для  $T, V = \text{const}$  и фиксированной температуры, химический потенциал имеет вид:

$$\mu_i = \ln c_i + g_i(c) + \delta_i, \quad \delta_i = \text{const.}$$

Проанализируем простейший случай, когда функция отклонения от идеальности линейна:

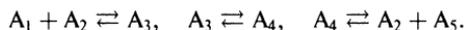
$$g_i(c) = \sum_k a_{ik} c_k.$$

Поправки именно такого рода часто используются при построении кинетических моделей неидеальных каталитических систем [368].

Сформулированные выше требования симметричности означают симметричность матрицы поправок  $A_\mu = (a_{ik})$ , а требование положительности — положительную определенность матрицы  $E c^{-1} + A_\mu$ , где  $E$  — единичная матрица, а  $c^{-1}$  — вектор с координатами  $c_i^{-1}$ ,  $i = 1, \dots, n$ . Эти ограничения на  $a_{ik}$  назовем термодинамическими ограничениями на параметры  $a_{ik}$ . Наиболее простой вид имеют, если  $A_\mu$  диагональна. Тогда условия симметричности автоматически выполняются, а условие положительности означает, что  $c_i^{-1} + a_{ii} > 0$ . Равномерная оценка на  $a_{ii}$  в этом случае может быть получена при знании  $\max_t c_i(t) = \bar{c}_i$ , т. е.  $a_{ii} > -\bar{c}_i^{-1}$ .

Не стремясь к максимальной общности, влияние химической неидеальности и соответствующих термодинамических ограничений на особенности стационарных и динамических характеристик реакции проиллюстрируем на ряде простых примеров.

*Пример 1.* Рассмотрим совокупность стадий, соответствующую процессу каталитической изомеризации в закрытой системе



Обозначим через  $c_i$  концентрации веществ  $A_i$ ,  $i = 1, \dots, 5$ , соответственно. Будем считать, что неидеален лишь потенциал вещества  $A_3$ , причем его неидеальность обусловливается самим веществом  $A_3$ , т. е.  $\mu_3 = \ln c_3 + ac_3$ . Условия равновесия примут вид

$$k_1 c_1 c_2 = k_{-1} c_3 e^{ac_3}, \quad k_2 c_3 e^{ac_3} = k_{-2} c_4, \quad k_3 c_4 = k_{-3} c_2 c_5. \quad (3.3.1)$$

Для данной схемы имеются два независимых материальных баланса:

$$c_2 + c_3 + c_4 = 1, \quad c_1 + c_3 + c_4 + c_5 = m. \quad (3.3.2)$$

Из (3.3.1) и (3.3.2) имеем

$$c_4 = K_1 c_3 e^{ac_3} = f_1(c_3), \quad f_2(c_4, c_3) = c_4^2 + 2c_4 c_3 + c_3^2 - K_2 c_4 - (m+1)c_3 + m = 0,$$

где

$$K_1 = \frac{k_2}{k_{-2}}, \quad K_2 = \frac{k_3}{k_{-3}} + \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_1 k_2} + m + 1.$$

Точка равновесия является точкой пересечения кривых  $c_4 = f_1(c_3)$  и  $f_2(c_4, c_3) = 0$  в симплексе  $\{c_3 \geq 0, c_4 \geq 0, c_3 + c_4 \leq 1\}$ . Без наложения ограничений на величину поправки  $a$  при достаточно малых  $a$  ( $a \ll 1$ ) формально может существовать три точки равновесия. Термодинамические ограничения на  $a$  в данном случае означают, что  $(1 + ac_3) > 0$ , т. е. гарантируют монотонность  $f_1(c_3)$ , а тем самым и единственность точки равновесия  $(c_3, c_4)$ . Равновесные значения  $c_1, c_2, c_3$  однозначно определяются из (3.3.1) и (3.3.2).

Данный пример (см. также [388, 516]) показывает, что химическая неидеальность без учета термодинамических ограничений может привести к множественности равновесий (можно привести пример и наличия автоколебаний в закрытой системе). Однако, корректный учет поправок на неидеальность (условия симметричности и положительности) гарантирует естественное динамическое поведение закрытой химической системы — равновесие единственно и устойчиво в целом.

Заметим, что об условиях симметричности можно говорить, что они необходимы — являются законом природы (энтропия должна существовать). Относительно условий положительности, обеспечивающих выпуклость термодинамических функций Ляпунова, аналогичное утверждение не может быть таким категоричным. Хотя в подавляющем большинстве случаев, когда известно выражение для энтропии, она выпукла, существование фазовых переходов в закрытых системах свидетельствует о том, что это не является общим законом. Вместе с тем представляется разумным считать  $S$  выпуклой функцией до тех пор, пока это не приведет к противоречию с реальным экспериментом.

Всякой закрытой системе можно поставить в соответствие систему открытую. При этом термодинамические ограничения на параметры химической неидеальности, вообще говоря, должны быть справедливыми и для последней. Для открытых систем отличительной чертой является отсутствие детального равновесия и возможность наличия необратимых стадий

$$\sum_{i=1}^n \alpha_{si} A_i \rightarrow \sum_{i=1}^n \beta_{si} A_i, \quad s = 1, \dots, m, \quad (3.3.3)$$

где  $A_i$  — символы веществ,  $\alpha_{si}, \beta_{si}$  — стехиометрические коэффициенты. Каждую обратимую стадию можно записать как две элементарные реакции

вида (3.3.3). В соответствии с общим подходом скорость стадии (3.3.3) можно представить как

$$w_s = k_s \prod_{i=1}^n e^{\alpha_{si}\mu_i}, \quad (3.3.4)$$

где  $\mu_i = \ln c_i + g_i(c)$ . Обозначив  $z_i = e^{\mu_i}$ , выражение (3.3.4) перепишем в виде  $w_s = k_s \prod z_i^{\alpha_{si}}$ . Термодинамические ограничения означают симметричность и положительную определенность матрицы  $\mathbf{J}_\mu = (\partial \mu_i / \partial c_j)$ . Матрица Якоби

$\mathbf{J}_c$  системы  $\dot{c} = \sum_{s=1}^m \gamma_s w_s$  может быть представлена в виде

$$\mathbf{J}_c = \mathbf{J}_z \Big|_{z=1} \mathbf{J}_\mu, \quad (3.3.5)$$

так как

$$(\mathbf{J}_c)_{ij} = \sum_{s=1}^m \gamma_{si} \sum_{k=1}^n w_s \alpha_{sk} \frac{\partial \mu_k}{\partial c_j}.$$

В (3.3.5) матрица  $\mathbf{J}_z \Big|_{z=1}$  может интерпретироваться как матрица схемы превращений (схемная матрица), а  $\mathbf{J}_\mu$  отвечает особенностям кинетического закона элементарных стадий (3.3.3).

Имеют место следующие утверждения [100]:

- если матрица  $\mathbf{J}_\mu$  положительно определена, а  $\mathbf{J}_z \Big|_{z=1}$  подобна симметричной отрицательно определенной матрице, то  $\mathbf{J}_c$  — устойчива (тоже отрицательно определена);
- для устойчивости  $\mathbf{J}_c$  достаточно отрицательной определенности матрицы  $\mathbf{J}_z + \mathbf{J}_z^*$  (при положительной определенности  $\mathbf{J}_\mu$ );
- упоминаемая в а), б) отрицательная определенность достаточна на подпространстве, порождаемом балансными равенствами;
- если химическая идеальная система, соответствующая рассматриваемой схеме (т. е. матрице  $\mathbf{J}_z$ ), структурно устойчива, т. е. матрица Якоби устойчива при всех значениях констант скоростей реакций, то химически неидеальная система при диагональной матрице  $\mathbf{J}_\mu (\mu_i = f_i(c_i))$ , удовлетворяющей термодинамическим ограничениям, также структурно устойчива.

К настоящему времени известно три класса систем с простым динамическим поведением (равновесие единственно и устойчиво):

- собственно замкнутые системы (условие детального равновесия здесь обуславливает подобность  $\mathbf{J}_z \Big|_{z=1}$  симметричной и отрицательно определенной матрице);
- комплексно сбалансированные системы [494] (для них выполнено условие б));
- системы без взаимодействия различных веществ [436] (с учетом основного предположения о диагональности матрицы  $\mathbf{J}_\mu$ ).

Наиболее общие условия отсутствия критических явлений в уровнях химической кинетики в терминах графа схемы сложной реакции даны в цикле работ А. Н. Ивановой [225, 226] (для закона действия масс).

Существенность условий на  $J_\mu$  покажем на ряде примеров.

*Пример 2.* Рассмотрим однопутьный механизм со стадиями, линейными относительно промежуточных веществ. Схема реакций представляется в виде



Пусть неидеальность определяется некоторым веществом  $X_i$ , т. е.  $w_{-(i-1)} = k_{-(i-1)}x_i e^{ax_i}$ ,  $w_i = k_i x_i e^{ax_i}$ , а все остальные скорости стадий выписываются в соответствии с законом действия масс (з. д. м.). Для кинетики з. д. м. стационарное значение в терминах теории графов выписывается в виде  $x_i = D_i / \sum_j D_j$ , где  $D_i$  — сумма деревьев, входящих в вершину графа реакции  $X_i$ ;  $\sum_j D_j$  — сумма всех деревьев. В данном случае аппарат теории графов может быть формально применен, лишь только мы ребрам, выходящим из вершины  $X_i$ , припишем веса

$$K_{-(i-1)} = k_{-(i-1)} e^{ax_i}, \quad K_i = k_i e^{ax_i}. \quad (3.3.6)$$

Очевидно, что  $D_i$  нелинейных членов вида (3.3.6) не содержит, тогда выражение для  $x_i$  можно преобразовать следующим образом:

$$x_i \sum_{j \neq i} D_j = D_i (1 - x_i). \quad (3.3.7)$$

В (3.3.7)  $D_j$ ,  $j \neq i$ , имеют вид  $D_j = D_j^0 e^{ax_j}$ ,  $j \neq i$ , где  $D_j^0$ ,  $j \neq i$ , не зависят от  $x_i$ . Окончательно для определения стационарного значения  $x_i = x$  имеем нелинейное уравнение:

$$F(x) = \frac{x}{(1-x)} e^{ax} = D_i / \sum_{j \neq i} D_j^0 = D^0. \quad (3.3.8)$$

Элементарное исследование (3.3.8) показывает, что

$$F'_x = \frac{e^{ax}}{(1-x)^2} (x + (1-x)(1+ax)), \quad (3.3.9)$$

откуда можно заключить, что при  $a \geq -4$  стационарная точка всегда единственна ( $F(x)$  монотонна), а при  $a < -4$  может существовать три стационарных состояния. Выражение (3.3.9) означает, что функция  $F(x)$ ,  $0 \leq x \leq 1$ , тем более монотонна, когда  $1+ax > 0$ . Следовательно, химическая неидеальность для линейного механизма может дать неединственность стационарного состояния по промежуточным продуктам, если не учтены термодинамические ограничения. Однако в рассмотренном случае, разрешенным с точки зрения термодинамических ограничений ( $1+ax > 0$ , т. е.  $a \geq -1$ ) является единственный стационарный режим.

*Пример 3.* Рассмотрим открытую каталитическую систему (реакция изомеризации):  $A + Z \rightarrow AZ$ ,  $AZ \rightarrow BZ$ ,  $BZ \rightarrow Z + B$ . Пусть неидеальность системы обусловливается промежуточным веществом  $AZ$ , т. е. матрица поправок относительно  $AZ$ ,  $BZ$  имеет вид  $A_\mu = \begin{pmatrix} \alpha & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ . Согласно общей схеме кривая (3.3.8) в данном случае записывается следующим образом:

$$F(x) = \frac{x}{1-x} e^{ax} = \frac{k_1 k_3}{k_2 (k_1 + k_3)},$$

где  $x$  — стационарное значение концентрации AZ, для  $y = [BZ]$  имеем:

$$y = \frac{k_2}{k_3} x e^{\alpha x}.$$

Проведем исследование устойчивости возможных стационарных состояний. Линеаризация вблизи стационарной точки  $(x, y)$  исходной системы дает характеристическое уравнение  $\lambda^2 + \sigma\lambda + \Delta = 0$ , где

$$\Delta = \frac{k_1 k_3 F'_x(x)}{x}, \quad \sigma = \frac{k_1 k_3}{x(k_1 + k_3)} \left( \frac{k_1 k_3 + (k_3 - k_1)^2}{k_1 k_3} x + F'_x(x) \right).$$

Значит, в данном примере стационарные точки, соответствующие  $F'_x < 0$ , являются неустойчивыми, а  $F'_x > 0$  — устойчивыми. Таким образом, если стационарная точка единственна, то она устойчива: если существует три стационарные точки, то две из них устойчивы, а третья — неустойчива. Однако термодинамические ограничения требуют, чтобы  $F'_x > 0$ , т.е. стационарная точка в рамках этих ограничений единственна и устойчива.

*Пример 4.* Пусть в примере 3 имеет место неидеальность потенциалов двух веществ, именно:  $A_\mu = \begin{pmatrix} \alpha & 0 \\ 0 & \beta \end{pmatrix}$ .

Уравнения стационарности в предыдущих обозначениях могут быть представлены в виде

$$y = 1 - x + ax e^{\alpha x} = f(x), \quad x = 1 - y + by e^{\beta y} = g(y),$$

где  $a = k_2/k_1$ ,  $b = k_3/k_1$ . Достаточным условием монотонности кривых  $f(x)$ ,  $g(y)$ , как легко видеть, является требование  $\alpha, \beta \geq -4$ . Покажем возможность существования 9 ст. с. Действительно,  $f'_x = x^{-1}(\alpha x^2 - \alpha x - 1 + y(1 + \alpha x))$ . Тогда для  $y^*$  таких, что  $f'_x(y^*) = 0$ , имеем выражение:  $y^* = (-\alpha x^2 + \alpha x + 1)/(1 + \alpha x)$ . Далее можно показать, что найдутся такие  $\alpha$ , при которых существуют значения  $x$ , когда справедливо неравенство:  $y^* \geq x$ . Последнее и доказывает возможность существования 9 стационарных точек. Однако термодинамические ограничения, принимающие в рассматриваемом примере вид

$$1 + \alpha x > 0, \quad 1 + \beta y > 0 \quad (3.3.10)$$

и обеспечивающие монотонность кривых  $f(x)$ ,  $g(y)$ , обуславливают единственность стационарного состояния.

Исследование устойчивости показывает, что единственная стационарная точка в рамках ограничений (3.3.10) является устойчивой. Так, коэффициенты характеристического уравнения могут быть представлены в виде

$$\sigma = k_2(1 + \alpha x)e^{\alpha x} + k_3(1 + \beta y)e^{\beta y} + k_1,$$

$$\Delta = (xy)^{-1} k_1^2 (1 - x - y) ((1 + \alpha x)(1 + \beta y)(1 - x - y) + x(1 + \beta y) + y(1 + \alpha x)).$$

Откуда с учетом (3.3.10) и того, что  $x, y > 0$  и  $1 - x - y > 0$ , следует  $\sigma > 0$  и  $\Delta > 0$ . Это и гарантирует устойчивость.

*Пример 5.* Рассмотрим случай, когда для предыдущей схемы матрица поправок задана в виде  $A_\mu = \begin{pmatrix} 0 & \alpha \\ \alpha & 0 \end{pmatrix}$ .

Стационарные точки определяются из системы

$$y = \frac{1 - x}{1 + (k_2/k_1)e^{\alpha x}}, \quad f(x) = \frac{x}{1 - x} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} e^{\alpha x} \right) e^{\alpha y} = \frac{k_2}{k_3}.$$

Решение уравнения  $f(x) = k_2/k_3$  и дает все стационарные точки рассмотренной системы. Выясним, когда стационарное решение единственно. Для этого исследуем знак производной  $f'_x$ . После несложных преобразований получаем

$$f'_x = (1-x)^{-2} e^{\alpha y} \left( 1 + \frac{k_2}{k_1} \alpha^2 x^2 y e^{\alpha x} + \alpha x(1-x)(e^{\alpha x} - 1) + \frac{k_2}{k_1} (1 - \alpha^2 xy) e^{\alpha x} \right).$$

Термодинамические ограничения в данном случае представляют собой требование  $\alpha^2 - (xy)^{-1} < 0$ , т.е.  $1 - \alpha^2 xy > 0$ . Далее очевидно, что при  $1 \geq x \geq 0$  (именно эта область нас интересует) всегда  $\alpha x(1-x)(e^{\alpha x} - 1) \geq 0$ . Значит, в рамках термодинамических ограничений  $f'_x > 0$ , т.е. и здесь стационарное состояние единственно.

**Пример 6.** Рассмотрим теперь схему со стадиями, нелинейными относительно промежуточных веществ:



Как и в предыдущем примере, неидеальность обусловливается промежуточным продуктом  $AZ$ , т.е.  $A_\mu = \begin{pmatrix} \alpha & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ .

Легко видеть, что существует граничное стационарное состояние:  $x = 0, y = 1$ , и внутреннее стационарное состояние  $y = k_2/k_3$  (при  $k_2 < k_3$ ). Значение  $x$  определяется из уравнения

$$f(x) = x e^{\alpha x} (a - x)^{-1} = b,$$

где  $a = 1 - k_2/k_3, b = k_1/(2k_2)$ . Условием монотонности кривой  $f(x)$  на отрезке  $[0, a]$  является выполнение неравенства:  $\alpha \geq -4/a$ . Таким образом, если выполнено последнее неравенство, то стационарное состояние единственно; если оно нарушено, то может существовать три состояния.

Интересно отметить, что существенным отличием рассмотренной нелинейной по промежуточным веществам схемы реакций от предыдущих линейных схем является появление «запрещенных» областей существования стационарных значений  $x = [AZ]$ , то есть всегда  $[AZ] \in (0, a), 0 < a < 1$ . В силу этого в рамках термодинамических ограничений ( $1 + \alpha[AZ] > 0$ ) значение производной функции  $f(x)$ , определяемое выражением:

$$f' = ((1 + \alpha x)(a - x) + x)(a - x)^{-2} e^{\alpha x},$$

остаётся на интервале  $(0, a)$  положительным. Значит, как и ранее, термодинамические ограничения дают внутри симплекса реакции единственность стационарной точки. Исследование характера устойчивости стационарных решений позволяют утверждать, что корректный учет химической неидеальности сохраняет не только число стационарных состояний, но и их тип устойчивости.

Как показывают примеры, учет химической неидеальности (при наложении термодинамических ограничений) не обязательно приводит к качественному изменению динамики системы — возможны лишь количественные поправки. Это вполне естественно и имеет общий характер для закрытых систем. Для открытых систем этого, вообще говоря, утверждать нельзя. Приведенный ниже пример, данный А. Н. Ивановой, служит тому подтверждением.

Рассмотрим схему превращений



и пусть потенциалы имеют вид

$$\mu_1 = \ln x + a_{11}x + a_{12}y, \quad \mu_2 = \ln y + a_{12}x + a_{22}y. \quad (3.3.12)$$

Кинетическая модель записывается так:

$$\dot{x} = -w_1 + \alpha w_2, \quad \dot{y} = w_1 - \alpha w_2, \quad (3.3.13)$$

где  $w_1 = k_1 e^{\mu_1}$ ,  $w_2 = k_2 e^{\alpha \mu_2}$ . Матрица Якоби  $\mathbf{J}$  для (3.3.13) может быть записана следующим образом:

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= \begin{pmatrix} -\frac{\partial w_1}{\partial \mu_1} & \alpha \frac{\partial w_2}{\partial \mu_2} \\ \frac{\partial w_1}{\partial \mu_1} & -\alpha \frac{\partial w_2}{\partial \mu_2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial \mu_1}{\partial x} & \frac{\partial \mu_1}{\partial y} \\ \frac{\partial \mu_2}{\partial x} & \frac{\partial \mu_2}{\partial y} \end{pmatrix} = \\ &= \begin{pmatrix} -w_1 & \alpha^2 w_2 \\ w_1 & -\alpha^2 w_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x^{-1} + a_{11} & a_{12} \\ a_{12} & y^{-1} + a_{22} \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

В стационарном состоянии  $w_1 = \alpha w_2$ , тогда

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= w_1 \begin{pmatrix} -1 & \alpha \\ 1 & -\alpha \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x^{-1} + a_{11} & a_{12} \\ a_{12} & y^{-1} + a_{22} \end{pmatrix} = \\ &= w_1 \begin{pmatrix} -(x^{-1} + a_{11}) + \alpha a_{12} & -a_{12} + \alpha(y^{-1} + a_{22}) \\ x^{-1} + a_{11} - \alpha a_{12} & a_{12} - \alpha(y^{-1} + a_{22}) \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Выберем параметры так, чтобы след матрицы  $\mathbf{J}$  был положительным, т. е.

$$-(x^{-1} + a_{11}) + \alpha a_{12} + a_{12} - \alpha(y^{-1} + a_{22}) > 0, \quad (3.3.14)$$

и были выполнены термодинамические ограничения

$$x^{-1} + a_{11} > 0, \quad y^{-1} + a_{22} > 0, \quad (x^{-1} + a_{11})(y^{-1} + a_{22}) > a_{12}^2. \quad (3.3.15)$$

Неравенство (3.3.14) перепишем в виде

$$\alpha(a_{12} - y^{-1} - a_{22}) > x^{-1} + a_{11} - a_{12}. \quad (3.3.16)$$

Пусть  $a_{12} = 0,2$ ,  $x^{-1} + a_{11} = 0,45$ ,  $y^{-1} + a_{22} = 0,1$ , тогда (3.3.16) означает, что  $\alpha > 2,5$ . Примем  $\alpha = 3$ . Произвольно задавая  $x$  ( $y = 1 - x$ ), найдем  $a_{11}$  и  $a_{22}$  из равенств  $a_{11} = 0,45 - x^{-1}$ ,  $a_{22} = 0,1 - y^{-1}$ . Значения констант скорости  $k_1, k_2$  определяется с учетом условия стационарности  $w_1 = \alpha w_2$ . Таким образом, химическая неидеальность даже при соблюдении термодинамических ограничений в открытой системе может привести к критическим эффектам — в данном случае к неустойчивости стационарного состояния, которое в идеальной ситуации ( $a_{ik} = 0$ ) было единственным и устойчивым.

Проведенное исследование показывает, что важен вид химической неидеальности. Если матрица  $\mathbf{J}_\mu$  диагональна, то неидеальность с учетом термодинамических ограничений не приводит к качественно новым эффектам. Напротив, если  $\mathbf{J}_\mu$  недиагональна, то, как показывает последний пример, химическая неидеальность может стать причиной критических явлений в открытых системах даже при соблюдении термодинамических ограничений. Это

понятно: недиагональная матрица  $J_\mu$  фактически означает учет дополнительных взаимодействий, не указанных в схеме превращений, а входящих в недиагональные члены матрицы производных от химических потенциалов  $A_\mu$ .

В заключение заметим, что критические явления нетепловой природы в кинетической области могут быть обусловлены и чисто химической нелинейностью — специальной нелинейностью схемы превращений (наличие стадий взаимодействия различных веществ). Здесь же выделен еще один вид нелинейности, приводящий к критическим явлениям.

Такие явления, обусловленные химической неидеальностью, могут быть названы критическими явлениями второго рода. Поэтому при интерпретации экспериментально наблюдаемых, например, множественности стационарных состояний или автоколебаний важно понять какого рода критические эффекты имеют место. В работах М. Г. Слинько и сотр. [363, 364] широко используются нелинейности типа  $e^x$ , которые интерпретируются как воздействие реакционной среды на катализатор. Они носят феноменологический характер и не удовлетворяют термодинамическим ограничениям. Однако, приведенные выше примеры показывают, что и при наличии термодинамических ограничений можно описывать явления в случае недиагональной матрицы  $J_\mu$  или в случае неструктурно-устойчивых схем.

### 3.4. Критические эффекты в изотермическом реакторе

До сих пор, как правило, рассматривалась ситуация, когда концентрации наблюдаемых веществ  $c_i$  были постоянными, т. е. кинетическая модель включала лишь концентрации промежуточных веществ  $x_j$ :

$$\dot{x} = f(x, c),$$

где  $c$  фигурировал как вектор параметров. В данном разделе мы проанализируем особенность проявления критических эффектов при осуществлении процесса в изотермическом реакторе, где  $c \neq \text{const}$ . Рассмотрим два простейших режима осуществления процесса — проточный реактор идеального смешения и реактор идеального вытеснения.

#### 3.4.1. Реактор идеального смешения

Реактор идеального смешения (РИС), как известно, является наиболее распространенным лабораторным реактором. В этом безградиентном изотермическом реакторе удается получать кинетику, не искаженную процессами массо- и теплопереноса. С другой стороны, РИС является традиционным объектом математического моделирования. Однако в литературе в подавляющем числе случаев рассматривается РИС, в котором протекает единственная неизотермическая реакция обычно первого порядка. Исчерпывающий анализ особенностей динамики проточного РИС для случая одной необратимой экзотермической реакции дан в [124]. Особенности релаксационных и стационарных характеристик изотермического РИС, где протекает сложная реакция, стали исследоваться относительно недавно [98, 227].

Цель данного параграфа — показать, как особенности детального механизма сложной реакции (в частности, возможность критических эффектов) проявятся в поведении реактора в целом.

Математическая модель гетерогенной каталитической реакции, нестационарно протекающей в РИС при изотермических условиях, в предположении квазистационарности промежуточных веществ имеет вид

$$\dot{c} = \frac{S_k}{V} f(c, x) + v_0 c^0 - v c, \quad g(c, x) = 0. \quad (3.4.1)$$

Соответствующие обозначения см. в главе 1. Для проточной системы (3.4.1) в общем случае следует учитывать, что:

- 1) в ходе реакции при постоянном давлении меняется объемная скорость реакционной смеси на выходе из реактора,  $v \neq v_0$ ;
- 2) в ходе реакции при постоянной объемной скорости меняется общее давление реакционной смеси (объем реактора не меняется).

Случаи 1) и 2) соответствуют различным экспериментальным установкам, в которых реализуется РИС. Случай 1) отвечает работе типовых проточно-циркуляционных установок. Случай 2) — режиму работы РИС в условиях глубокого разрежения. Для случая 1) можно показать (см. подраздел 1.3.1), что

$$v = v_0 + S_k R T_r P^{-1} \sum_j \sum_i W_{ji}(T_k),$$

где  $P$  — общее давление реакционной смеси,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T_r$  — температура газовой фазы,  $W_{ji}$  — скорость расходования (или образования)  $j$ -го газообразного вещества в  $i$ -й стадии реакции,  $T_k$  — температура поверхности катализатора.

При классификации детальных механизмов каталитических реакций естественно разделить их на линейные и нелинейные. Их кинетические зависимости могут существенно различаться. Особый интерес представляют нелинейные механизмы, включающие стадии взаимодействия промежуточных веществ. Кинетические зависимости последних могут характеризоваться критическими эффектами.

Проанализируем различные типовые механизмы и соответствующие им характеристики РИС. Будем предполагать, что концентрация всех газообразных реагентов, кроме одного ( $i$ -го), находятся в избытке. Это позволяет пользоваться монопараметрическими зависимостями скорости реакции от концентрации  $i$ -го реагента. В этом случае стационарное состояние РИС определяется из уравнения

$$\frac{S_k}{V} f_i(c_i, x(c_i)) = v_0 c_i^0 - v c_i, \quad (3.4.2)$$

где  $x(c_i)$  определено согласно уравнениям квазистационарности  $g(c_i, x) = 0$ . Уравнение (3.4.2) можно геометрически интерпретировать как пересечение двух линий — нелинейной скорости образования  $c_i$  и линейной функции обмена с окружением (аналог диаграммы Семенова).

Стационарное состояние РИС, в котором протекает реакция по линейно-одномаршрутному механизму без «буферных» стадий, в которых участвует  $i$ -е газообразное вещество, или по нелинейному двухстадийному ударному механизму, всегда единственно, поскольку эти механизмы имеют монотонную зависимость стационарной скорости реакции от концентрации  $i$ -го реагента в газовой фазе [430]. Однако уже в случае линейного двухмаршрутного механизма (или линейного одномаршрутного, но с «буферными» стадиями, в которых участвует  $i$ -й реагент) кинетическая зависимость может иметь вид кривой с максимумом и РИС — три стационарных состояния.

Большое разнообразие зависимостей стационарных характеристик РИС от параметров наблюдается, если в нем протекает реакция по нелинейному механизму. Множественность стационарных состояний РИС здесь может иметь место как в случае кинетической кривой с максимумом, так и в случае гистерезисной кинетической зависимости стационарной скорости реакции  $W(c_i)$  от различных  $c_i$ .

Увеличивая объемную скорость газового потока, почти всегда можно «подавить» множественность стационарных состояний РИС за исключением тех случаев, когда концентрация реагента в газовой фазе  $c_i^0$  находится в интервале неоднозначности значений стационарной скорости реакции  $W(c_i)$ . Существенным обстоятельством является то, что динамические свойства подсистемы, соответствующей концентрациям на поверхности катализатора, в частности, устойчивость стационарных состояний, в общем случае не совпадают со свойствами полной системы, соответствующей РИС. Например, устойчивое ст. с. в подсистеме может стать неустойчивым в полной системе. Неустойчивость стационарной точки качественно характеризуется тем, что в ней

$$\frac{\partial W}{\partial c_i} < \frac{\partial q}{\partial c_i},$$

причем  $\partial q / \partial c_i < 0$ , т. е. с изменением концентрации  $c_i$  скорость химического превращения уменьшается быстрее, чем скорость обмена веществом с окружающей средой. Если же стационарная точка является неустойчивой и в подсистеме, то в полной системе она также остается неустойчивой. Отметим еще возможность появления в РИС пяти стационарных состояний для неоднозначной зависимости  $W(c_i)$ . И здесь тип устойчивости стационарных состояний подсистемы промежуточных веществ может быть другим при осуществлении процесса в реакторе.

Особый интерес представляет случай возникновения автоколебаний концентраций наблюдаемых и промежуточных веществ, которые могут появиться, если стационарное состояние РИС находится на неустойчивой ветви кинетической кривой и является единственным. Численные расчеты динамических режимов, характеризующихся установлением релаксационных автоколебаний в полной системе, проводились нами для механизмов каталитических реакций, имеющих кинетические зависимости гистерезисного типа, в частности,  $W(C_{O_2})$  для реакции окисления окиси углерода на платине [438]. Заметим, что из такого рода возможность возникновения изотермических колебаний в РИС

указывалось в работе [479]. Кинетическую модель автоколебаний в РИС для процесса каталитического окисления водорода см. в [227].

Качественно охарактеризуем возникновение автоколебаний. Пусть в начальный момент времени концентрация кислорода  $C_{O_2}$  в реакторе равна его концентрации на входе в реактор. Система быстро выходит на верхнюю ветвь стационарной скорости. Здесь скорость подачи кислорода меньше, чем скорость его расходования в ходе реакции. Поэтому концентрация кислорода уменьшается, и система движется по верхней ветви зависимости  $W(C_{O_2})$  влево к точке «срыва», а затем «скачком» переходит на нижнюю стационарную ветвь. На этой ветви ситуация обратная: здесь скорость подачи кислорода в реактор больше, чем скорость его расходования. Поэтому концентрация кислорода на нижней ветви начинает увеличиваться до тех пор, пока не достигнет некоторого критического значения. После этого система «скачком» переходит на верхнюю стационарную ветвь. В конечном итоге, здесь наблюдаются ярко выраженные релаксационные автоколебания.

Обратим внимание на то, что осуществление в РИС некоторых стационарных состояний требует специальной методики эксперимента. Пусть, например, кинетическая кривая характеризуется максимумом, и в РИС могут быть три стационарных состояния. Если при этом равны концентрации газа на входе в реактор и концентрация газа в реакторе в начальный момент времени, то стационарное состояние с большой скоростью реакции не осуществляется. Для того, чтобы попасть в такое состояние надо либо изменить концентрацию газа в реакторе в начальный момент времени так, чтобы оказаться в окрестности выгодного стационарного состояния, либо увеличивать скорость потока постепенно, с тем, чтобы, двигаясь по восходящей ветви кинетической кривой, достигнуть состояния с большой скоростью реакции.

Наконец обсудим особенности процессов установления стационарных состояний в полной системе, в случае когда имеется множественность стационарных состояний. Численные эксперименты показали, что установление к одному из устойчивых стационарных состояний определяется соотношением начальных условий и существенно зависит от времени пребывания  $\tau = V_{\Gamma}/v$  реагента в аппарате. При больших  $\tau$  стационарное состояние реактора определяется начальным составом поверхности катализатора. В области больших скоростей потока (малое  $\tau$ ) стационарное состояние зависит от начального состава компонентов в газовой фазе.

Для РИС имеет место также явление медленной релаксации. Оно состоит в том, что вблизи критических значений параметров (времени пребывания, температуры катализатора, концентраций реагентов во входном потоке), при которых происходит бифуркация фазового портрета системы, наблюдается резкое увеличение времени установления стационарного состояния. Представляется перспективным использование этого явления для управления протеканием процесса в нестационарном режиме с целью повышения производительности реактора [114].

Понимание связи химизма реакции и динамического поведения РИС является, с нашей точки зрения, необходимым элементом математического

моделирования. При этом, как показывает проведенное исследование, эти связи достаточно разнообразны. Так, например, множественность стационарных состояний на кинетическом уровне может привести в реакторе к автоколебаниям, а нелинейные кинетические зависимости — к возможности критических эффектов в реакторе. Знание особенностей проявления критических эффектов в кинетической области при осуществлении процесса в реакторе представляется полезным с точки зрения решения задачи эффективного управления этим процессом.

### 3.4.2. Реактор идеального вытеснения

При исследовании кинетики гетерогенных каталитических реакций обычно предполагают, что стационарная концентрация промежуточных веществ устанавливается быстро и это состояние единственно. Однако в ряде случаев (см. главу 1) возможно существование нескольких стационарных состояний промежуточных веществ и возникают сложные концентрационные и температурные поля в слое катализатора. В данном разделе это явление рассмотрено для простейшего изотермического режима в реакторе с неподвижным слоем катализатора, описываемого моделью идеального вытеснения.

Нестационарная модель реактора идеального вытеснения для изотермического процесса имеет вид [122]

$$v \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial l} + \varepsilon \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = \mathbf{f}(\mathbf{c}, \mathbf{x}), \quad (3.4.3)$$

$$\frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} = \mathbf{g}(\mathbf{c}, \mathbf{x}), \quad (3.4.4)$$

где обозначения  $\mathbf{c}$ ,  $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{f}$ ,  $\mathbf{g}$  аналогичны (3.4.1);  $v$  — линейная скорость реакционной смеси;  $\varepsilon$  — порозность слоя;  $l$  — текущая длина;  $t$  — астрономическое время.

Начальные и входные данные для системы (3.4.3), (3.4.4):

$$t = 0: \quad \mathbf{c} = \mathbf{c}^0(l), \quad \mathbf{x} = \mathbf{x}^0(l); \quad (3.4.5)$$

$$l = 0: \quad \mathbf{c} = \mathbf{c}^0(0) = \mathbf{c}^0. \quad (3.4.6)$$

Рассмотрим стационарную модель, соответствующую системе (3.4.3)–(3.4.6):

$$v \frac{d\mathbf{c}}{dl} = \mathbf{f}(\mathbf{c}, \mathbf{x}), \quad (3.4.7)$$

$$\mathbf{g}(\mathbf{c}, \mathbf{x}) = 0, \quad \mathbf{c}(0) = \mathbf{c}^0. \quad (3.4.8)$$

Вопрос о множественности стационарных решений системы (3.4.7), (3.4.8) определяется путем исследования числа решений уравнений (3.4.8) относительно  $\mathbf{x}$ . Если решение (3.4.8) единственно, т. е. стационарные концентрации промежуточных веществ однозначно определяются стационарными

концентрациями наблюдаемых веществ ( $x = x(c)$ ), то (3.4.7), (3.4.8) сводится к обычному виду

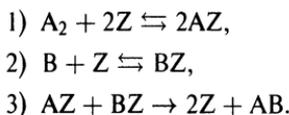
$$v \frac{dc}{dl} = r(c), \quad c(0) = c^0,$$

характеризующемуся решением, не зависящим от начального состава поверхности катализатора в реакторе. Если же (3.4.8) имеет относительно  $x$  несколько решений, что соответствует нескольким стационарным состояниям поверхности катализатора, тогда стационарный режим реактора идеального вытеснения может существенным образом зависеть от начального состава поверхности катализатора  $x^0(l)$ . В этом случае система уравнений (3.4.7), (3.4.8) должна быть записана в виде

$$v \frac{dc}{dl} = f(c, x(c, x^0(l))), \quad c(0) = c^0, \quad (3.4.9)$$

где  $x(c, x^0(l))$  — одно из решений (3.4.8), определяемое начальным состоянием  $x^0(l)$  в данном сечении реактора  $l$ . Представление (3.4.9) отражает тот факт, что кинетическая функция  $f(c, x(c, x^0(l)))$  при определенных значениях параметров процесса и соответствующем профиле начального состава катализатора по длине реактора  $x^0(l)$  может быть разрывной функцией от концентраций  $c$ .

Проведем численный анализ наиболее простой каталитической реакции с несколькими стационарными состояниями поверхности катализатора:



Данный механизм соответствует некоторым гетерогенным каталитическим реакциям окисления окиси углерода, водорода и т. д. Система уравнений (3.4.7), (3.4.8) для этой схемы имеет вид:

$$\frac{dp_A}{d\tau} = -k_1 p_A (1 - x - y)^2 + k_{-1} x^2 p_A(0) = p_A^0, \quad (3.4.10)$$

$$\frac{dp_B}{d\tau} = -k_2 p_B (1 - x - y) + k_{-2} y, \quad p_B(0) = p_B^0, \quad (3.4.11)$$

$$2k_1 p_A (1 - x - y)^2 - 2k_{-1} x^2 - xy = 0, \quad (3.4.12)$$

$$k_2 p_B (1 - x - y) - k_{-2} y - xy = 0, \quad (3.4.13)$$

где  $\tau$  — безразмерное время контакта ( $\tau = lK_3/v$ );  $k_i = K_i/K_3$  ( $K_i$  — константы скоростей стадий);  $p_A, p_B$  — парциальные давления исходных веществ  $A_2, B$ ;  $x, y, (1 - x - y)$  — концентрации поверхностных веществ  $AZ, BZ$  и свободных мест  $Z$  соответственно. Последняя концентрация определяется из балансового уравнения. Стационарность промежуточных веществ (3.4.12), (3.4.13) обеспечивает в (3.4.10), (3.4.11) выполнение стехиометриче-

ских соотношений для газофазных веществ, участвующих в брутто-реакции  $A_2 + 2B \rightarrow 2AB$ :

$$-2 \frac{dp_A}{d\tau} = -\frac{dp_B}{d\tau} = \frac{dp_{AB}}{d\tau} = w. \quad (3.4.14)$$

Соотношения (3.4.14) показывают, что в плоскости парциальных давлений  $(p_A, p_B)$  фазовые траектории системы (3.4.10)–(3.4.13) суть прямые линии

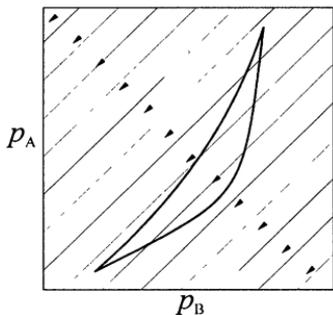


Рис. 3.3. Диаграмма стационарных состояний  $p_A - p_B$

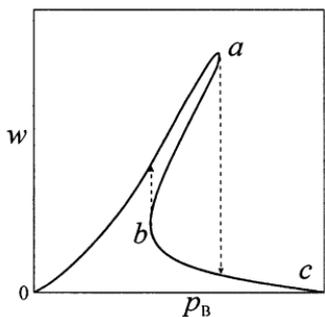


Рис. 3.4. Стационарная скорость  $w(p_B)$  при фиксированном  $p_A$

(рис. 3.3). В координатах « $p_A - p_B$ » удобно анализировать стационарные свойства поверхности на диаграмме стационарных состояний. На рис. 3.3 выделена область, характеризующаяся тремя решениями системы (3.4.12), (3.4.13). При разных значениях  $p_A^0$  и  $p_B^0$  возможны несколько случаев. Если линия изменения реакционного состава не пересекает область существования трех стационарных состояний, то стационарный режим реактора идеального вытеснения единственный. Если же процесс осуществляется в условиях, когда возможно существование нескольких стационарных состояний поверхности катализатора, то в зависимости от начального состава поверхности по длине реактора могут наблюдаться «срывы» и «скачки» скорости реакции, отвечающей различным стационарным состояниям. Процесс будет характеризоваться зависимостью  $w(p_B)$ , изображенной на рис. 3.4. Кривые  $oa$  и  $bc$  будем называть ветвями верхнего и нижнего стационарных состояний соответственно. Как видно, в зависимости от стационарной скорости реакции  $w(p_B)$  при фиксированном  $p_A$  может наблюдаться гистерезис «по часовой стрелке». В этом случае, например, при увеличении

стационарной нагрузки на реактор ( $p_B$  растет), находясь на верхней ветви  $oa$  можно увеличивать скорость процесса, но лишь до некоторого критического значения, определяемого точкой  $a$ . При дальнейшем малом увеличении  $p_B$  происходит срыв на ветвь  $bc$  с низкой скоростью. Для того, чтобы вернуться к высоким скоростям, необходимо значительно уменьшить величину  $p_B$ .

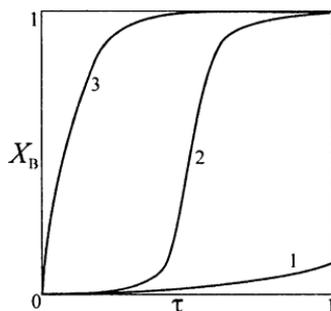
Результаты численных расчетов системы (3.4.9)–(3.4.12) приведены на рис. 3.5, 3.6. В качестве параметров брались значения констант, обеспечивающие как единственность, так и множественность стационарных состояний поверхности. Начальный состав катализатора  $x^0, y^0(l)$  принимался постоянным по всей длине реактора.

На рис. 3.5 даны профили по длине степени превращения реагента В. При давлении исходного реагента, равном  $p_A^0 = 1$ , процесс в каждом сечении реактора идет в нижнем стационарном состоянии с малой скоростью (кривая 1). При увеличении  $p_A^0$  на 10% (кривая 2) в начальном участке реактора стационарное состояние по-прежнему ниже, а затем процесс «скачком» переходит в верхнее стационарное состояние. На этом же рисунке показано влияние подготовки катализатора на работу реактора идеального вытеснения. Если весь катализатор перевести в состояние  $[AZ]$ , то переход в верхнее стационарное состояние и соответственно большая степень превращения будут достигнуты и при давлении, равном  $p_A^0$  (кривая 3).

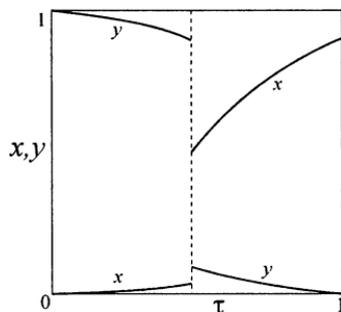
На рис. 3.6 даны профили поверхностных веществ, соответствующих кривой 2 на рис. 3.5. Если процесс идет в нижнем стационарном состоянии, то стационарная концентрация  $[AZ]$  на начальном участке слоя незначительна, а практически весь катализатор находится в состоянии  $[BZ]$ . После «скачка» в определенном сечении слоя, напротив, незначительной оказывается стационарная концентрация  $[BZ]$ , а концентрация  $[AZ]$  стремится к предельной. Если же весь катализатор предварительно переведен в состояние  $[AZ]$ , то по всей длине слоя стационарная поверхностная концентрация  $[BZ]$  незначительна, а стационарная концентрация  $[AZ]$  стремится при увеличении времени контакта к предельной.

Влияние начального состава катализатора не существенно при работе в области единственного стационарного состояния (верхнего или нижнего) и может быть определяющим в области неединственности стационарных состояний. В этой области при неравномерном составе катализатора по длине  $x^0(l)$  в принципе возможны даже более сложные критические эффекты (серия «скачков» и «срывов» скорости). Возможность указанных эффектов должна приниматься во внимание, прежде всего, при расчете каталитических реакторов для процессов с нелинейными детальными механизмами и соответствующими кинетическими моделями.

Мы рассмотрели лишь случай множественности стационарных состояний на кинетическом уровне. Естественно ожидать возможность сложного



**Рис. 3.5.** Стационарные профили степени превращения  $p_B^0 = 2,3$ .  
1 —  $p_A^0 = 1$ ; 2 —  $p_A^0 = 1,1$  при  $x^0(\tau) \equiv 0, y^0(\tau) \equiv 1$ ; 3 —  $p_A^0 = 1,1$  при  $x^0(\tau) \equiv 1, y^0(\tau) \equiv 0$



**Рис. 3.6.** Стационарные концентрации поверхностных веществ  $x^0(\tau) \equiv 0, y^0(\tau) \equiv 1, p_B^0 = 2,3, p_A^0 = 1,1$

поведения реактора, в котором протекает реакция, допускающая автоколебания в кинетической области.

В заключение отметим, что высказанные теоретические соображения об особенностях проявления критических эффектов в реакторе с неподвижным слоем катализатора послужили толчком для проведения Г. П. Корнейчуком и сотр. [253, 313] экспериментальных работ по изучению процесса окисления СО на платине. В этом эксперименте были воспроизведены те особенности динамики реактора, о которых говорилось в данном параграфе.

### 3.5. Неизотермичность

В этом разделе мы приведем характерные температурные зависимости стационарной скорости сложных реакций, в частности реакций, допускающих множественность стационарных состояний. Кроме того, покажем, что температура может выступать эффективным параметром управления при нестационарном воздействии на систему.

#### 3.5.1. Температурные зависимости скорости реакции

Простейшая модель неизотермического реактора, в котором протекает многостадийная реакция, в предположении квазистационарности по промежуточным веществам может быть записана в виде

$$\dot{T} = Q(T, x) - \alpha(T - T_0), \quad g(T, x) = 0, \quad (3.5.1)$$

где  $Q(T, x)$  — функция тепловыделения,  $\alpha$  — коэффициент, характеризующий теплообмен,  $T_0$  — некая постоянная температура (например, температура холодильника). Система уравнений квазистационарности  $g(T, x) = 0$  задает зависимость  $x(T)$  которая при подстановке в первое уравнение (3.5.1) позволяет записать

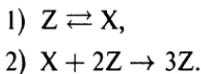
$$\dot{T} = Q(T, x(T)) + \alpha(T_0 - T). \quad (3.5.2)$$

В том случае, когда  $x(T)$  однозначна (нет критических эффектов на кинетическом уровне), анализ (3.5.2) вполне традиционен. Зависимость  $Q(T, x(T))$  здесь является однозначной функцией  $T$  и число стационарных состояний и их устойчивость определяется соответствующей диаграммой Семенова (характером пересечения кривой тепловыделения  $Q(T)$  и прямой теплоотвода  $\alpha(T - T_0)$ ). Однозначные зависимости  $x(T)$  характерны, прежде всего, для линейных схем превращений. В этом случае можно показать, что независимо от числа реагентов стационарная скорость сложной реакции может иметь не более одного максимума по  $T$  [433]. Для нелинейных схем с единственным стационарным состоянием, например, механизмов без стадий взаимодействия различных веществ зависимость  $x(T)$  также однозначна, хотя может быть и более сложной, чем в линейном случае.

Существенно отличается от предыдущего случай, когда  $x(T)$  неоднозначна, т. е. уравнение квазистационарности имеет несколько решений и возможны критические эффекты. Здесь число стационарных состояний в реакторе

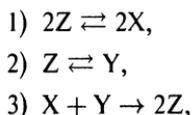
(3.5.2) может определяться также диаграммой Семенова, а вот для анализа их устойчивости уравнение по температуре в (3.5.1) должно быть дополнено подсистемой быстрых движений  $\dot{x} = g(T, x)$ .

Приведем ниже характерные зависимости стационарных скоростей от  $T$  для простых механизмов, допускающих множественность стационарных состояний (см. главу 2). Рассмотрим сначала простейший механизм с автокатализом:



Для аррениусовской зависимости констант скорости этих двух стадий  $k_i(T)$  графики стационарной скорости  $w(T) = k_2 x z^2$  имеет вид S-образной кривой. В определенном интервале температур существует три значения стационарной скорости реакций. Два из них (нижнее и верхнее) отвечают устойчивым стационарным состояниям, а третье (среднее) — неустойчивому состоянию. При реализации такой температурной зависимости в модели неизотермического реактора (3.5.2) возможны также три стационарных состояния.

Для трехстадийного механизма без автокаталитических стадий



также допускающего три стационарных состояния в кинетической области, графики стационарной скорости  $w(T) = k_3 x y$  могут характеризоваться наличием гистерезиса. Стоит отметить нетрадиционный характер зависимости  $w(T)$ . Появление в возрастающей ветви верхних устойчивых стационарных значений  $w$ , по всей вероятности, обусловливается спецификой системы и конкретными соотношениями параметров  $k_i^0$ ,  $E_i$ . Ясно, что такая зависимость  $w(T)$  может привести к появлению в реакторе до пяти стационарных состояний. Особенности переходных режимов в неизотермическом реакторе при варьировании  $\alpha$  и  $T_0$  вполне аналогичны таковым, обсуждаемым в разделе 3.4.1.

### 3.5.2. Периодическое управление температурой

В последнее время в технологии химических процессов (прежде всего, каталитических) ясно определилась тенденция к развитию так называемой нестационарной технологии, предполагающей программируемое изменение параметров процесса [66, 70, 292, 412, 445]. Как правило, выбор нестационарного управления (температуры, состава реакционной смеси) осуществляется на основе упрощенных кинетических зависимостей, не учитывающих детальный механизм сложной реакции. Цель настоящего исследования — показать, что учет такого детального механизма с реальными значениями параметров отдельных стадий открывает новые возможности интенсификации процесса при нестационарном управлении им [114].

В качестве объектов исследования выбраны:

I. Известный адсорбционный механизм

- 1)  $A_2 + 2Z \rightleftharpoons 2AZ$ ,
- 2)  $B + Z \rightleftharpoons BZ$ ,
- 3)  $AZ + BZ \rightarrow 2Z + AB$ .

II. Двухмаршрутный механизм, образованный стадиями 1)–3) механизма I и ударной стадией

- 4)  $B + AZ \rightarrow Z + AB$ .

Механизм I включает в себя стадии адсорбции различных реагентов на поверхности катализатора, в результате чего образуются поверхностные вещества, и реакцию взаимодействия между последними. Механизм I, как правило, является составной частью механизмов каталитических реакций окисления простых молекул на металлах.

Механизм II — типовой механизм, использующийся при описании протекания реакции окисления CO на металлах VIII группы. В нем представлены адсорбционная (стадии 1)–3)) и ударная (стадии 1), 4)) составляющие. Механизм является двухмаршрутным. Величины  $\eta_1 = w_3/(w_3 + w_4)$  и  $\eta_2 = w_4/(w_3 + w_4)$  характеризуют вклад («селективность») каждого маршрута в общую скорость выделения продукта ( $w_i$  — скорость  $i$ -й стадии).

Основными управляющими параметрами являются парциальные давления газообразных реагентов  $p_A$  и  $p_B$  и температура поверхности  $T$ . Эти параметры по-разному влияют на кинетические зависимости отдельных стадий. Рост парциальных давлений  $p_A$  и  $p_B$  приводит к увеличению скоростей реакции 1), 2) и скорости ударной стадии 4) и, таким образом, сказывается на кинетических зависимостях всех стадий механизмов I и II, кроме стадии 3) — стадии взаимодействия интермедиатов.

Температурные зависимости реакций, входящих в детальный механизм, часто сильно различаются. По современным представлениям, полученным на основе данных прецизионного эксперимента, энергии активации реакций адсорбции практически нулевые  $E_1 = E_2 = 0$ . Для механизма II  $E_4 = 0$ . Энергии активации десорбции достаточно велики  $E_{-1} = 30 \div 70$  ккал/моль;  $E_{-2} = 20 \div 40$  ккал/моль. Энергия активации взаимодействия веществ AZ и BZ занимает промежуточное положение между энергиями активации адсорбции и десорбции  $E_3 = 10 \div 20$  ккал/моль (см. [99, 121, 200, 438]).

Стационарные и релаксационные характеристики механизмов I и II детально исследовались нами в работах [115, 118, 119]. Типовые зависимости стационарной скорости реакции от температуры при разных парциальных давлениях могут иметь S-образный вид.

Рассмотрим сначала вопрос об эффективности периодического управления процессом в «квазистатическом» режиме, предполагающем практически мгновенное установление стационарного состояния при возмущении по параметру (в нашем случае температуре). Очевидно, что такой режим будет

выгоден в тех областях  $T$ , где кинетические зависимости являются вогнутыми ( $d^2w(T)/dT^2 > 0$ ). Теоретическое исследование и практическое использование подобных режимов осуществлялось в [62, 132]. Эффективность периодического режима может быть охарактеризована величиной  $\tilde{J}/\bar{J}$ , где  $\tilde{J}$  — среднеинтегральная за период величина выбранного критерия для случая периодического управления,  $\bar{J}$  — критерий для постоянного управления при  $T = \bar{T} = (1/2)(T_1 + T_2)$ . В качестве критерия  $\bar{J}$  могут быть выбраны селективность, скорость реакции и т. д. Расчеты показывают, что в области температур  $T_1 = 530$  К,  $T_2 = 570$  К эффективность периодического управления в «квазистатическом» режиме  $\tilde{w}/\bar{w} \approx 25$  ( $w$  — скорость реакции).

Дополнительные резервы интенсификации каталитической реакции дает нестационарное управление.

Конкретные величины параметров реакции, указанные выше, определяют, что:

- 1) адсорбция газов от температуры практически не зависит, она идет с достаточной скоростью и при низких температурах (эта скорость, очевидно, пропорциональна парциальному давлению газообразных реагентов);
- 2) десорбция становится значимой лишь при высоких температурах;
- 3) повышая температуру, но не настолько высоко, чтобы десорбция была существенной, мы способствуем интенсивному протеканию стадии 3) (именно в этой стадии и выделяется целевой продукт в обоих механизмах).

Из кинетических особенностей отдельных стадий вытекает принципиальная возможность эффективного управления, осуществляемого следующим образом:

- 1) при низких температурах создаем требуемый состав поверхности;
- 2) реакцию проводим при достаточно высоких температурах, имея в виду ограничения по десорбции.

Такого рода управление можно организовать либо меняя параметры  $p_i$ ,  $T$  во времени, либо организовав пространственное разделение процессов адсорбции и реакции. Иллюстрирующие расчеты проводились нами для кинетических моделей, соответствующих механизмам I и II.

Численный анализ фазовых траекторий, соответствующих нестационарному управлению температурой, показывает что вначале катализатор при низкой температуре  $T_1$  подвергается обработке реакционной смесью, идет адсорбция и мы попадаем в область средних покрытий, характеризующуюся высокими скоростями реакции (для фиксированной температуры максимальная скорость реакции будет при составе поверхности  $[AZ] = [BZ] = 1/2$ ). Далее температура повышается до  $T_2$  и адсорбированные вещества AZ и BZ реагируют между собой, давая продукт реакции. Концентрация этих веществ на поверхности падает. Затем устанавливается периодический «двухтактный» режим управления:

- 1) адсорбция: система некоторое время работает при температуре  $T_1$ , и поверхность обогащается веществами AZ и BZ;

- 2) реакция: температура повышается до  $T_2$ , с достаточно высокой скоростью выделяется продукт реакции. Количество свободных центров поверхности возрастает. При этом должны быть выбраны такие параметры «двухтактного» режима (времена каждого из «тактов» и температуры  $T_1$ ,  $T_2$ ), чтобы фазовые траектории постоянно находились в области составов поверхности, характеризующейся высокими скоростями. В противном случае система может после некоторого числа «тактов» продреифовать в область покрытий с низкими скоростями реакции.

Важным обстоятельством является то, что область множественности стационарных состояний поверхности характеризуется медленными релаксациями, когда скорость установления стационарного состояния может быть чрезвычайно малой. Этого можно будет добиться за счет подбора начальных условий и параметров процесса  $p_i$ ,  $T$  таких, чтобы траектория системы в фазовом пространстве проходила в достаточной близости от неустойчивого стационарного состояния. В этом случае движение системы в некоторой окрестности такого стационарного состояния будет медленным. Проведение процесса в режиме медленных релаксаций может дать дополнительные выгоды.

В исследованных нами случаях осуществлялось периодическое управление температурой. В принципе можно изменять и парциальные давления реагентов. Их соотношение должно быть таково, чтобы обеспечить на «такте» адсорбции достижение той области составов поверхности, которая соответствует максимуму выбранного критерия. Абсолютные же величины  $p_i$  могут быть максимально допустимыми.

Пространственное разделение процессов адсорбции и реакции будет предполагать:

- а) проведение адсорбции реагентов в отдельном аппарате при высоких парциальных давлениях компонентов и низких температурах катализатора;
- б) осуществление реакции в другом аппарате при достаточно высоких температурах.

Особое внимание следует уделить возможности управления в нестационарном периодическом режиме селективностью процесса. Расчеты, которые проведены для кинетической модели, соответствующей механизму II, показывают, что при нестационарном управлении может быть существенно повышена селективность при фиксированной скорости целевой реакции (см. также [218]). Следует отметить, что расчеты нестационарного управления на основе детальных кинетических моделей проводились и ранее (см., например, [446, 495]). Однако в использованных моделях отсутствовали реальные оценки параметров, и прежде всего различие энергий активации реакций. А именно это обстоятельство приводит к специфическому «двухтактному» нестационарному управлению.

Можно констатировать, что описанная выше пространственно-временная организация управления на основе кинетических зависимостей, соответствующих детальному механизму, открывает принципиально новые возможности интенсификации каталитических процессов.

### 3.6. Диффузия

*Объяснить легко, понять трудно.*

Б. В. Вольтер

Из макрокинетических фактов диффузия является, пожалуй, одним из самых существенных. Недаром к системам типа «реакция+диффузия» в настоящее время наблюдается такой обостренный интерес [1, 37, 132, 135, 139, 141, 142, 147, 149–151, 185, 188, 203, 217, 219, 243, 255, 281, 310, 332, 338, 346, 357, 398]. Совместное протекание диффузии и нелинейной реакции может привести к ряду качественно новых эффектов. Распределенность параметров, что вносит с собой диффузия, дает дополнительную степень свободы, в условиях которой со всей полнотой могут проявиться богатые нелинейные и нестационарные свойства химически реагирующих систем.

В связи с поставленной в начале этой главы задачей анализа влияния макрокинетических факторов на особенности проявления критических явлений в данном параграфе на примере модельных нелинейных механизмов будут исследованы, с одной стороны, условия возникновения в системе типа «реакция + диффузия» неоднородных по пространству стационарных решений («диссипативных» структур) и, с другой, возможность фронтальных явлений в системах с гистерезисом.

#### 3.6.1. Диссипативные структуры

Здесь будет показана возможность существования стационарных периодических пространственных структур для двух из возможных диффузионных моделей реакции на поверхности катализатора [93, 462].

1. В области «средних» температур, когда несправедливо приближение модели идеально адсорбированного слоя («высокие» температуры) и приближение модели локализованной адсорбции («низкие» температуры), уместно пользоваться следующей моделью:

$$V_{\Gamma} \frac{dc_i}{dt} = S_k f_i(\mathbf{c}, \mathbf{X}) + v_0 c_i^0 - v c_i, \quad i = 1, \dots, n, \quad (3.6.1)$$

$$\frac{\partial x_j}{\partial t} = g_j(\mathbf{c}, \mathbf{x}) + D_j \frac{\partial^2 x_j}{\partial \xi^2}, \quad j = 1, \dots, N, \quad (3.6.2)$$

где  $t \geq 0$  — время;  $0 \leq \xi \leq 1$  — длина;  $c_i, x_j$  — концентрации веществ в газовой фазе и на поверхности катализатора соответственно,  $v_0$  и  $v$  — объемная скорость реакционной смеси на входе в реактор и на выходе из него соответственно;  $V_{\Gamma}, S_k$  — объем газового пространства и поверхность катализатора соответственно,  $c_i^0$  — концентрация  $i$ -го газообразного вещества на входе в реактор,  $\mathbf{c}, \mathbf{x}, \mathbf{X}$  — вектора с координатами  $c_i, x_j, \int_0^1 x_j d\xi$  соответственно,  $D_j$  — коэффициенты диффузии,  $f_i, g_j$  — функции кинетических зависимостей.

В модели (3.6.1), (3.6.2) предполагается: а) диффузия одномерна, что соответствует протеканию каталитической реакции на тонкой каталитической нити; б) в газовой фазе осуществляется полное перемешивание.

Краевые условия для (3.6.2) имеют смысл условий непротекания:

$$\frac{\partial x_j}{\partial \xi}(0, t) = \frac{\partial x_j}{\partial \xi}(1, t) \equiv 0. \quad (3.6.3)$$

Система (3.6.1), (3.6.2) рассматривается с начальными условиями вида:

$$c_i(0) = c_i^0, \quad x_j(0, \xi) = x_j^0(\xi). \quad (3.6.4)$$

Ограничимся рассмотрением модели (3.6.2) в предположении, что поток реагентов в газовой фазе организован так, что все  $c_i \equiv \text{const}$ . Тогда анализируемая модель имеет вид

$$\frac{\partial x_j}{\partial t} = (\tilde{\mathbf{V}}_j, \mathbf{w}(\mathbf{x})) + D_j \frac{\partial^2 x_j}{\partial \xi^2}, \quad j = 1, \dots, N, \quad (3.6.5)$$

где  $\tilde{\mathbf{V}}_j$  —  $j$ -й столбец транспонированной матрицы  $\mathbf{V}$  стехиометрических коэффициентов поверхностных веществ,  $\mathbf{w}(\mathbf{x})$  — вектор скоростей стадий детального механизма.

Если  $\mathbf{m}$  — вектор молекулярных весов промежуточных веществ, то  $\mathbf{V}\mathbf{m} = \mathbf{0}$ . Для сосредоточенной системы это влечет за собой закон сохранения массы в системе. В случае распределенности системы аналогичный закон можно получить следующим образом. Интегрируя (3.6.5), с учетом (3.6.3) получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^1 x \, d\xi = \int_0^1 \tilde{\mathbf{V}}\mathbf{w}(\mathbf{x}) \, d\xi. \quad (3.6.6)$$

После умножения (3.6.6) на  $\mathbf{m}$  имеем

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^1 (\mathbf{m}, \mathbf{x}) \, d\xi = 0,$$

т. е.

$$\int_0^1 (\mathbf{m}, \mathbf{x}) \, d\xi \equiv \int_0^1 \sum_i m_i x_i^0 \, d\xi = \text{const}. \quad (3.6.7)$$

Тождество (3.6.7) представляет собой интегральный закон сохранения активных центров катализатора, где  $x_j$  — локальные концентрации поверхностных веществ (размерные). Можно пользоваться и безразмерными концентрациями этих веществ, тогда в (3.6.7)  $\text{const} = 1$ .

Заметим, что при равных коэффициентах диффузии  $D_i = D$  существует закон сохранения и в каждом сечении  $\xi$

$$\sum_i m_i x_i(\xi, t) \equiv 1, \quad (3.6.8)$$

если  $\sum_i m_i x_i^0(\xi) = 1$ . Действительно, для суммарной массы системы  $\bar{x} = \sum_i m_i x_i$  из (3.6.8) получаем уравнение

$$\frac{\partial \bar{x}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \bar{x}}{\partial \xi^2}, \quad \frac{\partial \bar{x}}{\partial \xi}(0, t) = \frac{\partial \bar{x}}{\partial \xi}(1, t) = 0,$$

которое имеет при начальных данных  $\bar{x}^0(\xi) \equiv \text{const}$  решение  $\bar{x}(\xi, t) \equiv \text{const}$ . Однако нас будет интересовать случай неравных коэффициентов диффузии. Тогда необходимо решать систему (3.6.3)–(3.6.5), обладающую интегральным законом сохранения (3.6.7). При численных расчетах системы соотношение (3.6.7) должно выполняться — оно может служить одним из критериев правильности работы вычислительного алгоритма.

В стационарном состоянии выполняется соотношение

$$\sum_i D_i m_i x_i \equiv \text{const}. \quad (3.6.9)$$

Известно, что в сосредоточенной закрытой системе всегда выполняется закон сохранения  $\sum_i m_i x_i(t) = \text{const}$ . В стационарной распределенной системе он трансформируется в соотношение (3.6.9). В качестве примера рассмотрим реакцию, протекающую по механизму, допускающему три стационарных состояния:



Будем считать, что X и Y диффундируют по поверхности катализатора Z, тогда (3.6.10) отвечает стационарная модель

$$-2k_1 z^2 + 2k_{-1} x^2 - k_2 z + k_{-2} y + 2k_3 x y = 0, \quad (3.6.11)$$

$$D_x \frac{d^2 x}{d\xi^2} + 2k_1 z^2 - 2k_{-1} x^2 - k_3 x y = 0, \quad (3.6.12)$$

$$D_y \frac{d^2 y}{d\xi^2} + k_2 z - k_{-2} y - k_3 x y = 0. \quad (3.6.13)$$

Для системы (3.6.11)–(3.6.13) выражение (3.6.9) означает, что

$$D_x x + D_y y \equiv \alpha. \quad (3.6.14)$$

Уравнение (3.6.11) с учетом (3.6.14) определяет

$$x(y) = \alpha - \beta y, \quad z(y) = \frac{-k_2 + \sqrt{k_2^2 + 8k_1 a}}{4k_1}, \quad (3.6.15)$$

где

$$\beta = \frac{D_y}{D_x}, \quad a = 2k_{-1} x^2(y) + k_{-2} y + 2k_3 x(y)y.$$

С учетом (3.6.15) уравнение (3.6.13) преобразуется к виду

$$D_y \frac{d^2 y}{d\xi^2} + k_2 z(y) - (k_{-2} + k_3 x(y))y = 0. \quad (3.6.16)$$

Уравнение (3.6.16) интегрируемо в квадратурах. Так, для  $\varphi(y) = dy/d\xi$  получаем

$$\varphi(y) = A - \int_0^y f(u) du,$$

где  $A$  — произвольная постоянная,

$$f(y) = \frac{k_2 z(y) - (k_{-2} + k_3 x(y))y}{D_y}.$$

Так же как и в [481],  $\varphi(y)$  имеет смысл скорости движения частицы единичной массы с энергией  $A$  в поле с потенциальной энергией

$$U(y) = \int_0^y f(u) du.$$

Как показано в главе 2, сосредоточенная система, отвечающая механизму (3.6.10), может иметь три стационарных состояния. В этом случае функция  $U(y)$  имеет вид, представленный на рис. 3.7. Здесь  $S_1, S_3$  — устойчивые стационарные состояния,  $S_2$  — неустойчивое состояние. Очевидно, если  $A_2 < A < \min\{A_1, A_3\}$ , то (3.6.16) имеет периодическое по  $\xi$  решение. Это и есть искомая «диссипативная структура».

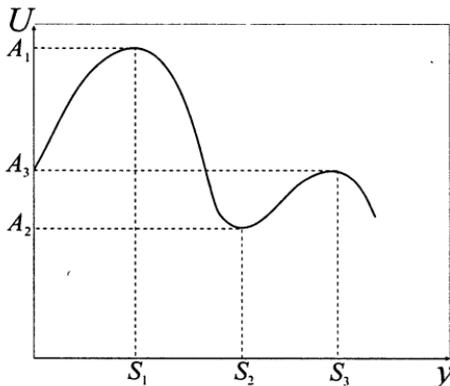


Рис. 3.7. График функции  $U(y)$

Неизвестная постоянная  $\alpha$  может быть определена из условия нормировки; можно считать, что

$$\int_0^1 (z + x + y) d\xi = 1.$$

Кроме того, заметим, что при  $D_x$  или  $D_y$  равно нулю, существуют только плоские стационарные состояния.

Значит в нашем случае существенно наличие двух коэффициентов диффузии. Вопрос об устойчивости этих решений в данном разделе не рассматривается.

Выделенные свойства систем типа (3.6.11)–(3.6.13) показывают, что при протекании нелинейной каталитической реакции, осложненной поверхностной диффузией, возможно появление периодических пространственных

структур. В данном случае они имеют чисто макроскопическое происхождение. Специфика рассмотренных каталитических систем состоит в том, что наличие указанных эффектов возможно при диффузии по крайней мере двух адсорбированных веществ.

2. Предположим, что диффузия адсорбированного вещества происходит за счет его «перескока» на соседние свободные места Z. Расположение свободных мест Z и мест X, занятых адсорбированным веществом, на поверхности катализатора можно представить в виде



Тогда изменение степени покрытия X в сечении  $\xi$  представляется в виде (для простоты взят одномерный случай)

$$-p_0x(\xi)z(\xi+\varepsilon) - p_0x(\xi)z(\xi-\varepsilon) + p_0x(\xi-\varepsilon)z(\xi) + p_0x(\xi+\varepsilon)z(\xi), \quad (3.6.17)$$

где  $x, z$  — степени покрытия X, Z соответственно;  $p_0$  — микроскопическая константа или вероятность «перескока» молекулы с занятого места на свободное;  $\varepsilon$  — характерный размер решетки. С учетом того, что

$$x(\xi \pm \varepsilon) = x(\xi) \pm \varepsilon \frac{\partial x}{\partial \xi} + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2} + o(\varepsilon^2),$$

(аналогично для  $z(\xi \pm \varepsilon)$ ) дискретному представлению (3.6.17) сопоставим непрерывное

$$D \left( z(\xi) \frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2} - x(\xi) \frac{\partial^2 z}{\partial \xi^2} \right),$$

где  $D = p_0 \varepsilon^2$  — коэффициент диффузии.

Таким образом, в рамках принятых представлений о локализованной адсорбции диффузионная модель каталитической реакции может быть записана в виде

$$\dot{x}_i = f_i(x, z) + D_i(z \Delta x_i - x_i \Delta z), \quad (3.6.18)$$

где  $\dot{x}_i = \partial x_i / \partial t$ ,  $x = (x_1, \dots, x_n)$  — вектор степеней покрытия «подвижных» веществ на поверхности катализатора,  $z$  — доля свободных мест,  $D_i$  — коэффициенты диффузии,  $f_i(x, z)$  — функции кинетических зависимостей, однозначно соответствующих механизму реакции,  $\Delta$  — оператор Лапласа,  $t$  — время.

В каждом сечении  $\xi$  выполняется закон сохранения

$$\sum_{i=1}^n x_i + z = 1. \quad (3.6.19)$$

Задача (3.6.18), (3.6.19) должна быть дополнена теми или иными краевыми условиями. Например, для конечной нити

$$\frac{\partial x_i}{\partial \xi}(t, \pm l) = 0, \quad i = 1, \dots, n. \quad (3.6.20)$$

Модель (3.6.18) получена в предположении, что «перескоки» происходят лишь через  $Z$ . В общем случае, когда можно допустить всевозможные переходы  $X_i \rightleftharpoons X_j$ , диффузионная модель по аналогии с (3.6.18) запишется в виде<sup>2)</sup>

$$\dot{x}_i = f_i(x) + \sum_{j=1}^n D_{ij}(x_j \Delta x_i - x_i \Delta x_j), \quad i = 1, \dots, n, \quad (3.6.21)$$

где  $D_{ij} \geq 0$ ,  $D_{ij} = D_{ji}$ ,  $x_1 + \dots + x_n = 1$ .

Пусть  $x^* = (x_1^*, \dots, x_n^*)$  — стационарное положительное однородное решение задачи (3.6.21), т. е.

$$f_i(x^*) = 0, \quad i = 1, \dots, n. \quad (3.6.22)$$

В связи с проблемой «диссипативных структур» и автоволновых процессов [147] важным является вопрос об устойчивости  $x^*$  и существовании периодических по пространству решений системы (3.6.21). Математические вопросы этой проблемы рассмотрены в работе А. И. Вольперта и А. Н. Ивановой [147] для систем, несколько отличных от (3.6.21).

Не стремясь к максимальной общности, рассмотрим случай двух уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= f_1(x_1, x_2) + (D_{12}x_2 + D_{13}(1 - x_2))\Delta x_1 + (D_{13} - D_{12})x_1\Delta x_2, \\ \dot{x}_2 &= f_2(x_1, x_2) + (D_{23} - D_{21})x_2\Delta x_1 + (D_{23}(1 - x_1) + D_{21}x_1)\Delta x_2. \end{aligned} \quad (3.6.23)$$

Для отклонений  $u_i = x_i - x_i^*$  линеаризованная система, отвечающая (3.6.23), запишется в виде

$$\begin{aligned} \dot{u}_1 &= f_{11}^*u_1 + f_{12}^*u_2 + D_{11}^*\Delta u_1 + D_{12}^*\Delta u_2, \\ \dot{u}_2 &= f_{21}^*u_1 + f_{22}^*u_2 + D_{21}^*\Delta u_1 + D_{22}^*\Delta u_2, \end{aligned} \quad (3.6.24)$$

где

$$\begin{aligned} D_{11}^* &= D_{12}x_2^* + D_{13}(1 - x_2^*), & D_{12}^* &= (D_{13} - D_{12})x_1^*, \\ D_{21}^* &= (D_{23} - D_{21})x_2^*, & D_{22}^* &= D_{23}(1 - x_1^*) + D_{21}x_1^*, \\ f_{ij}^* &= \frac{\partial f_i}{\partial x_j(x^*)}. \end{aligned}$$

В соответствии с общей процедурой анализа устойчивости будем искать решение (3.6.24) в виде

$$u_1 = u_1^0 e^{\lambda t} e^{i\omega \xi}, \quad u_2 = u_2^0 e^{\lambda t} e^{i\omega \xi}.$$

В нашем случае  $D_{11}^*, D_{22}^* > 0$ , поэтому знак корней характеристического уравнения  $\lambda^2 + \sigma\lambda + \Delta = 0$ , где

$$\begin{aligned} \sigma &= (D_{11}^* + D_{22}^*)\omega^2 - f_{11}^* - f_{22}^*, \\ \Delta &= (D_{11}^*\omega^2 - f_{11}^*)(D_{22}^*\omega^2 - f_{22}^*) - (D_{12}^*\omega^2 - f_{12}^*)(D_{21}^*\omega^2 - f_{21}^*), \end{aligned}$$

<sup>2)</sup> Использованная здесь идея Я. И. Френкеля разложения диффузии на ряд элементарных процессов переноса существенно обобщена и развита в цикле работ [109, 175, 176].

при отсутствии автокатализа ( $f_{11}^*, f_{22}^* < 0$ ) определяется знаком  $\Delta$ . Равенство  $\Delta = 0$  рассматривается как уравнение относительно  $\mu = \omega^2$ :

$$a_0 \mu^2 + a_1 \mu + a_2 = 0,$$

где

$$\begin{aligned} a_0 &= D_{13}D_{23}(1 - x_1^* - x_2^*) + D_{21}D_{13}x_1^* + D_{12}D_{23}x_2^* \geq 0, \\ a_1 &= D_{13}(f_{21}^*x_1^* - f_{22}^*(1 - x_2^*)) + D_{23}(f_{12}^*x_2^* - f_{11}^*(1 - x_1^*)), \\ a_2 &= f_{11}^*f_{22}^* - f_{12}^*f_{21}^*. \end{aligned}$$

Например, для механизма  $X_1 \rightarrow X_2 \rightarrow X_3 \rightarrow X_1$  имеем

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{D_{12}D_{23}k_1k_3 + D_{12}D_{13}k_2k_3 + D_{13}D_{23}k_1k_2}{\Sigma}, \\ a_1 &= D_{12}k_3 + D_{13}k_2 + D_{23}k_1, \\ a_2 &= \Sigma = k_2k_3 + k_1(k_2 + k_3). \end{aligned}$$

Значит в этом случае положительных корней уравнение на  $\mu$  не имеет, т. е. диффузия характер устойчивости  $x^*$  изменить не может.

Аналогичный вывод справедлив и для нелинейного механизма (простейшего каталитического триггера):

- 1)  $2Z \rightarrow 2X_1$ ,
- 2)  $Z \rightarrow X_2$ ,
- 3)  $X_1 + X_2 \rightarrow 2Z$ ,

который в кинетической области допускает множественность стационарных состояний. Можно показать, что для этого механизма  $a_1 > 0$ . Поэтому характер устойчивости  $x^*$  в нашей распределенной системе определяется знаком  $a_2$  — определителя матрицы линейного приближения для соответствующей сосредоточенной системы, а именно: если  $x^*$  устойчиво в сосредоточенной системе ( $a_2 > 0$ ), то оно всегда устойчиво и в распределенной системе, если  $x^*$  — неустойчиво ( $a_2 < 0$ ), то оно остается неустойчивым и при наличии диффузии. В последнем случае существуют такие частоты  $\omega$ , при которых  $\text{Re } \lambda = 0$ . Легко может быть выписано в явном виде выражение для критической частоты возмущения  $\omega_{\text{кр}}$  (как решение уравнения  $\Delta = 0$ ) такой, что гармоники с частотами  $\omega > \omega_{\text{кр}}$  в малой окрестности  $x^*$  со временем затухают, а при  $\omega < \omega_{\text{кр}}$  неограниченно растут. Наиболее простое выражение получается для случая, когда диффундирует одно вещество, например,  $X_2$ . Тогда исходная модель представляется как

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= 2k_1z^2 - 2k_{-1}x_1^2 - k_3x_1x_2, \\ \dot{x}_2 &= k_2z - k_{-2}x_2 - k_3x_1x_2 + D(z\Delta x_2 - x_2\Delta z). \end{aligned} \quad (3.6.25)$$

Для (3.6.25)

$$\omega_{\text{кр}}^2 = \frac{\det(f_{ij}^*)}{D(f_{11}^*(1 - x_1^*) - f_{12}^*x_2^*)}, \quad (3.6.26)$$

где  $\det(f_{ij}^*)$  — определитель матрицы Якоби соответствующей (3.6.25) сосредоточенной системы в стационарном состоянии  $x^*$ ;  $f_{ij}^* = \partial f_i(x^*)/\partial x_j$ . Можно показать, что характер устойчивости  $x^*$  в сосредоточенной системе определяется значением  $a_2 = \det(f_{ij}^*)$ , а именно: если  $a_2 > 0$ , то  $x^*$  устойчиво, если  $a_2 < 0$ , то  $x^*$  неустойчиво. Легко проверить, что в (3.6.26) знаменатель для любых  $x^*$  отрицателен. Значит, неустойчивое  $x^*$  остается неустойчивым и в распределенной системе относительно низкочастотных возмущений. Именно этот случай благоприятен для возникновения периодических по  $\xi$  решений.

Искомые диссипативные структуры для системы (3.6.25) могут быть найдены аналогично задаче (3.6.11)–(3.6.13). Стационарные (однородные и неоднородные, если они существуют) решения (3.6.25) удовлетворяют уравнению

$$D((1 - x_1)x_{2\xi\xi}'' + x_2x_{1\xi\xi}'') + k_2z - k_{-2}x_2 - k_3x_1x_2 = 0, \quad (3.6.27)$$

где  $x_1 = x_1(x_2)$  выражается через  $x_2$  из уравнения  $\dot{x}_1 = 0$  в (3.6.25). Как и (3.6.16), уравнение (3.6.27) интегрируемо в квадратурах. Для  $\varphi(x_2) = x_{2\xi}^2$  получаем:

$$\begin{aligned} \varphi^2(x_2) &= (A - U(x_2)) \exp \left\{ -2 \int_0^{x_2} r(u) du \right\}, \\ U(x_2) &= 2 \int_0^{x_2} s(u) \exp \left\{ 2 \int_0^u r(v) dv \right\} du, \end{aligned} \quad (3.6.28)$$

где  $A$  — произвольная константа; функции  $s(u)$ ,  $r(u)$  выписываются согласно (3.6.27). В той области параметров, где в соответствующей сосредоточенной системе существует три стационарных состояния  $x_2^{*(1)} < x_2^{*(2)} < x_2^{*(3)}$  ( $x_2^{*(1,3)}$  — устойчивы,  $x_2^{*(2)}$  — неустойчиво), если

$$U(x_2^{*(2)}) < A < \min \{ U(x_2^{*(1)}), U(x_2^{*(3)}) \}$$

[170, 481], то уравнение (3.6.27) наряду с однородными  $x_2^*$  имеет и периодические решения. Интересен предельный случай, когда  $A = \min\{\}$  и периодическое решение вырождается в одиночную волну.

Таким образом, с одной стороны, диффузия может привести к существованию стационарных неоднородных по пространству состояний (если есть критический эффект на кинетическом уровне), с другой стороны, специфика рассмотренной «химической» нелинейности такова, что характер устойчивости однородных состояний она изменить не может — устойчивое стационарное состояние в кинетической области остается таковым и при наличии диффузии. Как известно, в общем случае она может менять и тип устойчивости однородного стационарного состояния [202]. Однако, если в нашей кинетической системе возможно единственное и неустойчивое стационарное состояние (см. модель каталитического осциллятора в главе 2), то наблюдаемое состояние поверхности катализатора всегда будет неоднородным.

### 3.6.2. Макрокластеры на поверхности катализатора при окислении CO на Pt

Одним из наиболее интересных фактов, установленных в последнее время при изучении реакций гетерогенного катализа, — это явление упорядоченного расположения адсорбированных атомов и молекул (см., например, обзоры [57, 469]). В многочисленных экспериментах показано, что на частично заполненных поверхностях появляются дополнительные пятна (дополнительные по сравнению с отсутствием адсорбата). Эти пятна соответствуют новым структурам. С другой стороны, известно, что одновременное протекание химической реакции и диффузии может привести к образованию периодических структур (см., например, [147]). Возможность существования таких структур в наших системах теоретически исследовалась в 3.6.1. Здесь будет проанализирована модель каталитической реакции окисления CO, учитывающая поверхностную диффузию, и показана возможность возникновения названных структур в конкретной системе.

Предположим, что диффундирует по поверхности платины только CO (что соответствует в нашем интервале параметров реальному соотношению коэффициентов диффузии), тогда предложенная в 3.6.1 диффузионная модель (3.6.18) в соответствии со схемой (2.6.1) примет вид

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= 2k_1p_1z^2 - 2k_{-1}x_1^2 - k_3x_1x_2 - k_4p_2x_1, \\ \dot{x}_2 &= k_2p_2z - k_{-2}x_2 - k_3x_1x_2 + D(z\Delta x_2 - x_2\Delta z), \end{aligned} \quad (3.6.29)$$

где  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $z = 1 - x_1 - x_2$  — степени покрытия PtO, PtCO, Pt соответственно;  $\Delta$  — одномерный оператор Лапласа  $\partial^2/\partial\xi^2$ ; остальные обозначения даны выше. На возможность существования стационарных периодических по  $\xi$  решений системы (3.6.29), аналогичной (3.6.25), было указано в 3.6.1. Существенным для этого является наличие в кинетической области нескольких стационарных состояний (соответствующие области параметров  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $T$  см. выше). Искомые структуры аналогично (3.6.27) находятся как решение отвечающего (3.6.29) стационарного уравнения

$$D \left( (1 - x_1) \frac{d^2x_2}{d\xi^2} + x_2 \frac{d^2x_1}{d\xi^2} \right) + k_2p_2z - k_{-2}x_2 - k_3x_1x_2 = 0, \quad (3.6.30)$$

где  $x_1(x_2)$  находится из равенства  $\dot{x}_1 = 0$ . Уравнение (3.6.30) интегрируемо в квадратурах [93]:

$$\begin{aligned} x'_{2\xi} &= \varphi(x_2), \\ \varphi^2(x_2) &= (A - U(x_2)) \exp \left\{ -2 \int_0^{x_2} r(u) du \right\}, \\ U(x_2) &= 2 \int_0^{x_2} s(u) \exp \left\{ 2 \int_0^u r(v) dv \right\} du, \end{aligned}$$

где функции  $r(u)$ ,  $s(u)$  выписываются согласно (3.6.30):

$$\begin{aligned} s(x_2) &= \frac{a_0(x_2)}{a_2(x_2)}, \quad r(x_2) = \frac{a_1(x_2)}{a_2(x_2)}, \\ a_2(x_2) &= D \left( 1 - x_1(x_2) - x_2 \frac{dx_1}{dx_2} \right), \quad a_1(x_2) = Dx_2 \frac{d^2x_1}{dx_2^2}, \\ a_0(x_2) &= k_2 p_2 (1 - x_1(x_2) - x_2) - k_{-2} - k_3 x_1(x_2) x_2, \\ x_1(x_2) &= \frac{1}{2a} (b - \sqrt{b^2 - 4ac}), \quad a = 2k_1 p_1 - 2k_{-1}, \\ b &= 4k_1 p_1 (1 - x_2) + k_3 x_2 + k_4 p_2, \quad c = 2k_1 p_1 (1 - x_2)^2. \end{aligned}$$

Заметим, что при  $x_1, x_2 \geq 0$ ,  $x_1 + x_2 \leq 1$  функция  $x_1(x_2)$  из уравнения  $\dot{x}_1 = 0$  определяется однозначно и является дифференцируемой функцией. Если произвольная константа  $A$  выбирается так, что  $A_2 < A < \min\{A_1, A_3\}$ , где  $A_i = U(x_2^{*(i)})$ ,  $i = 1, 2, 3$ ,  $x_2^{*(i)}$  —  $i$ -е стационарное состояние соответствующей сосредоточенной системы, то уравнение (3.6.30) (второе начальное условие для него выбирается так, что  $x_2(0) = x_2^{*(2)}$ ) наряду с однородными  $x_2^{*(1,2,3)}$  имеет и периодические решения. Это и есть искомые диссипативные структуры.

Интересен предельный случай, когда  $A = \min\{A_1, A_3\}$ . Здесь периодическое решение вырождается в одиночную волну. Такое решение соответствует тому, что при  $\xi \rightarrow \pm\infty$  на поверхности катализатора реализуется одно из устойчивых однородных стационарных состояний, а в некоторой области состояние приближается к другому устойчивому (не достигая его). Эта неоднородность и может быть интерпретирована как макрокластер на поверхности катализатора (например, пятно «СО на  $O_2$ » либо наоборот, пятно « $O_2$  на СО»).

Расчеты проводились при варьировании температуры и парциальных давлений в пределах:  $400 \text{ K} \leq T \leq 500 \text{ K}$ ,  $10^{-8} \leq p_1, p_2 \leq 10^{-3}, 10^{-6} \text{ Тор}$ , которые отвечают реальным условиям проведения эксперимента и где возможна множественность стационарных состояний (см. главу 2). Значения  $k_i^0$ ,  $E_i$  даны выше. Зависимость однородных стационарных состояний  $x_{1,2}^*$  от параметров  $p_1, p_2, T$  в заданной области изменения могут характеризоваться гистерезисами. Здесь множественность стационарных состояний наблюдается в интервале температур [ $T_1 = 417,5 \text{ K}$ ,  $T_2 = 452 \text{ K}$ ]. Величины  $T_1$  и  $T_2$  являются бифуркационными значениями температуры — при  $T < T_1$  существует единственное стационарное состояние с почти нулевой скоростью реакции  $W = k_3 x_1 x_2 + k_4 p_2 x_1$ , при  $T \in (T_1, T_2)$  имеется три значения стационарной скорости, а при  $T > T_2$  снова остается единственное стационарное состояние с уже значительной величиной  $W$ .

Предельные неоднородные решения (3.6.30) (типа одиночной волны), а также отвечающие им распределения  $x_1$  и  $W$  по длине  $\xi$ , соответствуют одиночным пятнам СО и  $O_2$  на поверхности катализатора. Заметим, что в данных конкретных условиях неоднородности будут двух типов — либо пятно «СО на  $O_2$ » (почти вся поверхность занята адсорбированными молекулами

с большей долей  $O_2$ , а в некоторой конечной области наблюдается увеличение доли  $CO$ ), либо пятно « $O_2$  на  $CO$ ». Это отвечает той специфике сосредоточенной системы, что стационарные состояния в ней характеризуются почти полным заполнением поверхности платины адсорбированными  $CO$  и  $O_2$ .

Характер неоднородных стационарных состояний зависит от температуры. Интересно, что при изменении  $T$  в интервале  $(T_1, T_2)$  происходит «переворот» пятен. Например, при  $T < T_n = 422,5$  К неоднородное состояние имеет характер пятна « $CO$  на  $O_2$ », а при  $T > T_n$  — пятна « $O_2$  на  $CO$ ». В первом случае ситуация характеризуется высокой активностью поверхности катализатора (значительной скоростью реакции  $W$ ) с отдельными «холодными» пятнами, во втором случае — поверхность в значительной своей части неактивна ( $W$  мала), но наблюдаются отдельные «горячие» пятна. Размер этих макрокластеров меняется с изменением параметров и при  $D = 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с равен величине порядка  $10^{-3}$  см.

Аналогично (3.6.26) может быть выписана критическая частота

$$\omega_{кр}^2 = \frac{f_{11}^* f_{22}^* - f_{12}^* f_{21}^*}{D(f_{11}^*(1-x_1^*) - f_{12}^* x_2^*)}, \quad (3.6.31)$$

такая, что возмущения с частотами  $\omega > \omega_{кр}$  в малой окрестности  $x^*$  со временем затухают, а при  $\omega < \omega_{кр}$  неограниченно растут. В (3.6.31)  $f_{ij}^*$  — элементы матрицы Якоби соответствующей (3.6.29) сосредоточенной системы, вычисленные в стационарном состоянии  $x^*$ . Легко показать, что в (3.6.31) знаменатель отрицателен в любом  $x^*$ , а числитель отрицателен в неустойчивом  $x^*$  и положителен в устойчивом  $x^*$ . Значит,  $\omega_{кр}$  существует лишь для неустойчивого  $x^*$ , т.е. устойчивое  $x^*$  остается таковым и при наличии диффузии, а неустойчивое  $x^*$  в распределенной системе остается неустойчивым относительно низкочастотных возмущений.

Отметим наблюдавшееся в расчетах соответствие полуширины пятна  $\xi_n$  и величины  $\lambda_{кр} = (2\pi/3)/\omega_{кр}$ , отвечающей полуширине критических возмущений (3.6.31). Прямую связь между  $\xi_n$  и  $\lambda_{кр}$  трудно установить, но величина  $\lambda_{кр}$ , как подтверждают расчеты может служить неплохой априорной оценкой характерного размера возможных макрокластеров на поверхности катализатора. Величина  $\lambda_{кр}$  может быть вычислена для данного  $D$  при знании лишь значений неустойчивых стационарных однородных покрытий  $x^*$ .

Аналогично температурным зависимостям перевороты пятен на поверхности катализатора происходят и при изменении параметров  $p_1$  и  $p_2$  в заданных пределах. Как показывая расчеты, большая часть выделенной области характеризуется структурой типа пятно « $O_2$  на  $CO$ ».

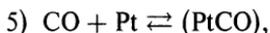
Опишем эволюцию неоднородностей при изменении, например, температуры. Сразу оговоримся, что устойчивость периодических решений (3.6.30) не анализировалась. Если они неустойчивы (что представляется наиболее вероятным и что наблюдалось в численных расчетах нестационарной модели (3.6.29) — при малом возмущении уединенное пятно рассасывается, либо порождает бегущую волну, после прохождения которой устанавливается одно из устойчивых однородных стационарных состояний), то размер уединенного

пятна — характерный размер локальной неустойчивости. Если он достаточно мал, то флуктуации могут привести к тому, что вместо множественности стационарных состояний — гистерезиса по параметрам, будет наблюдаться лишь скачок при значениях параметров, соответствующих перевороту пятен.

Значит, при варьировании, например, температуры возможна следующая последовательность изменения стационарного состояния. При  $T < T_1$  существует единственное и устойчивое однородное стационарное состояние с малой скоростью реакции (поверхность холодная); при изменении  $T$  в пределах  $(T_1, T_n)$  наряду с двумя устойчивыми однородными состояниями возможны и стационарные неоднородности, отвечающие отдельным «холодным» пятнам на поверхности катализатора и характеризующие размер локальной неустойчивости; далее при  $T_n < T < T_2$  локальная неустойчивость отвечает уже «горячим» пятнам; а при  $T > T_2$  опять остается единственное и устойчивое однородное стационарное состояние, отвечающее уже активному состоянию катализатора. Отметим, что при росте  $T$  размер пятен «СО на O<sub>2</sub>» растет, а пятен «O<sub>2</sub> на СО» — падает.

Аналогичная эволюция характера и размеров макрокластеров на поверхности катализатора, индуцированных диффузией, возможна и при варьировании парциальных давлений  $p_1, p_2$ . Если характерный размер локальной неустойчивости сравним с размером флуктуаций, то протяженность наблюдаемого в кинетической области гистерезиса стационарной скорости реакции при наличии диффузии может быть значительно меньше. В этом случае можно говорить о диффузионном сужении гистерезиса стационарной скорости реакции.

В заключение отметим, что традиционным способом получения в моделях устойчивых диссипативных структур является доказательство неустойчивости всех однородных стационарных состояний. В нашем случае диффузия не может изменить характер устойчивости таких состояний. Единственное и неустойчивое однородное стационарное состояние существует в определенной области параметров для рассмотренного механизма окисления СО (2.6.1), дополненного «буферной» стадией [437]:



где (PtCO) — нереакционноспособная форма СО на поверхности катализатора. Для упомянутой области параметров наблюдаемое состояние поверхности катализатора всегда будет неоднородным.

Здесь анализировались индуцированные диффузией макрокластеры на поверхности катализатора. В терминах осредненных величин — степеней покрытия, концентраций была показана возможность существования макроструктур в системах типа «реакция + диффузия». С другой стороны, развитие в последнее время тонких физических методов исследования поверхности уже позволяет говорить о необходимости моделирования микроструктур, образованных на поверхности катализатора адсорбированными веществами. Изложение метода прямого имитационного моделирования таких процессов сорбции и диффузии на микроуровне дано в [89, 90, 158] (см. приложение к данной монографии).

### 3.6.3. Фронтальные явления

В данном подразделе мы рассмотрим еще одну особенность проявления нелинейности кинетической подсистемы. Если диссипативные структуры отражают нетривиальность стационарных состояний в системах «диффузия + нелинейная реакция», то фронтальные явления иллюстрируют богатство возможного нестационарного поведения таких систем [18, 19, 41–47, 87, 88, 112, 137, 160, 202, 203, 212, 229, 230, 275, 293, 295, 308, 310, 394, 428, 443, 448, 533, 534].

Исследования последнего времени показали возможность существования достаточно сложных зависимостей скорости реакции от различных параметров [436]. Так, были обнаружены зависимости стационарной скорости реакции  $W$  от температуры  $T$  гистерезисного типа [45, 365]. В этом случае функциональная зависимость  $W(T)$  имеет область неоднозначности и в отдельных точках меняется скачком, что отвечает быстрому переходу системы с одного стационарного состояния на другое.

При теоретическом анализе фронтальных явлений в химически реагирующих системах до сих пор рассматривались однозначные зависимости скорости реакции — функция источника в соответствующем диффузионном уравнении была однозначной функцией своего аргумента [147, 188]. Мы рассмотрим источник гистерезисного типа и покажем, что ситуация в данном случае качественно отличается от обычной. В зависимости скорости волны фронта от параметра появляется нулевое «плато». Размер этого участка независимости скорости волны от величины параметра определяется размером соответствующего гистерезиса [87, 88, 112].

Итак, рассмотрим упрощенную одномерную модель, описывающую волновые явления:

$$C\rho \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \rho QW(T) - \alpha(T - T_0), \quad (3.6.32)$$

где  $T$  — температура,  $t$  — время,  $x$  — длина,  $\rho$  — плотность,  $C$  — теплоемкость,  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности,  $W$  — скорость реакции,  $Q$  — ее тепловой эффект,  $\alpha$  — коэффициент, характеризующий интенсивность теплообмена ( $\alpha > 0$ ),  $T_0$  — начальная температура (или температура холодильника). Предполагаем, что зависимость  $W(T)$  имеет гистерезисный характер (см. рис. 3.8), т. е. существуют такие значения  $T_1, T_2$ , что при  $T < T_1$  скорость  $W(T) = W_1$ , при  $T > T_2$  скорость  $W(T) = W_2$ , а при  $T_1 \leq T \leq T_2$  зависимость  $W(T)$  двузначна. Существование двух ветвей  $W_1$  и  $W_2$  функции  $W(T)$  может быть легко проинтерпретировано, например, наличием множественности стационарных состояний в реакции, наблюдаемую температурную зависимость  $W(T)$  которой мы и рассматриваем.

Возможность указанной зависимости  $W(T)$  покажем на простом примере. Пусть реакция протекает в три необратимые стадии (3.6.10), которая, в частности, может быть проиллюстрирована механизмом окисления водорода на катализаторе  $Z$ :

- 1)  $O_2 + 2Z \rightarrow 2ZO$ ,
- 2)  $H_2 + Z \rightarrow ZH_2$ ,
- 3)  $ZH_2 + ZO \rightarrow 2Z + H_2O$ ,

при постоянстве парциальных давлений реагентов  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$  в газовой фазе. Стационарные состояния для этой схемы определяются из системы нелинейных алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} 2k_1z^2 - k_3x_1x_2 &= 0, \\ k_2z - k_3x_1x_2 &= 0, \\ z + x_1 + x_2 &= 1, \end{aligned} \quad (3.6.33)$$

где  $k_1, k_2, k_3$  — константы скорости реакций, имеющие аррениусовский характер зависимости от температуры:

$$k_i(T) = k_i^0 \exp \left\{ -\frac{E_i}{RT} \right\};$$

$z = 1 - x_1 - x_2$ ,  $x_1, x_2$  — стационарные степени покрытия поверхности катализатора свободными (активными) местами и промежуточными соединениями  $X_1, X_2$ . Скорость реакции определяется так:

$$W = k_3x_1x_2, \quad (3.6.34)$$

т. е. предполагается, что продукт выделяется в третьей стадии. Согласно (3.6.33) в стационарном состоянии  $W = k_2z$ . Как показано в [115], система (3.6.33) имеет два граничных стационарных состояния  $x_1 = 0, x_2 = 1$  и  $x_1 = 1, x_2 = 0$  с нулевой скоростью реакции ( $W_1 = 0$ ) и при

$$k_3(2k_1 - k_2)^2 > 8k_1k_2^2 \quad (3.6.35)$$

допускает еще два внутренних стационарных состояния с ненулевой скоростью реакции (3.6.34)

$$W_2 = \frac{1}{2} \frac{k_2^2}{k_1}. \quad (3.6.36)$$

Критическое значение температуры  $T_1$ , при котором появляется нулевая скорость реакции (3.6.36), определяется из равенства, соответствующего (3.6.35). На практике часто от температуры зависит лишь константа скорости третьей стадии  $k_3$ , а  $k_1, k_2$  от  $T$  не зависят. Поэтому  $W_2$  от  $T$  не зависит и  $W(T)$  имеет вид, указанный на рис. 3.8. Правда гистерезис  $W(T)$  при изменении температуры в данном примере неограничен — две ветви  $W_1$  и  $W_2$  существуют при всех  $T > T_1$ . Однако при достаточно больших  $T$  необходимо учитывать обратимость стадий 1), 2) в схеме (3.6.10), что приведет к ограниченности гистерезиса, т. е. будет существовать такая температура  $T_2$ , что при  $T > T_2$  скорость  $W(T) = W_2$ .

В общем случае гистерезисный характер источника  $f(u)$  в уравнении типа «реакция + диффузия»

$$u'_t = u''_{xx} + f(u) \quad (3.6.37)$$

может появиться при сочетании в расширенной системе быстрых и медленных переменных. Так, если рассматривается система

$$u'_t = u''_{xx} + F(u, v), \quad \varepsilon v'_t = G(u, v), \quad (3.6.38)$$

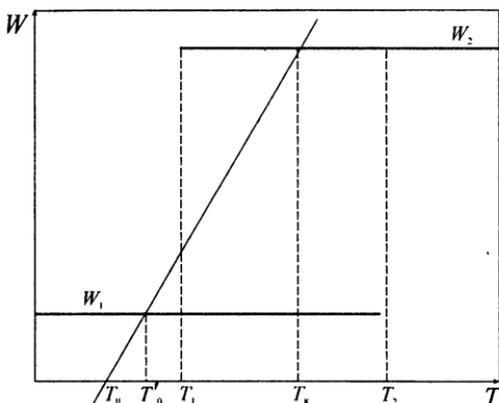


Рис. 3.8. Гистерезис стационарной скорости реакции  $W$  от  $T$

то при  $\varepsilon = 0$  зависимость  $v(u)$ , при которой  $G(u, v) = 0$ , вообще говоря, может быть неоднозначной, а тем самым будет неоднозначной функция  $f(u)$  в укороченной системе (3.6.37). Здесь мы не касаемся вопросов обоснования предельного перехода от (3.6.38) к (3.6.37) при  $\varepsilon \rightarrow 0$ , а сразу постулируем гистерезис в зависимости  $f(u)$ .

В нашей интерпретации роль  $G$  в (3.6.38) играет система (3.6.33) и содержательный смысл модели (3.6.32) может быть следующий. Бесконечная каталитическая нить находится в реакторе с газом с температурой стенки  $T_0$ . Предполагается достаточно малая тепловая инерционность нити, так что ее температура практически совпадает с температурой газа. Диффузии реагентов вдоль длины нити  $x$  нет, а теплопередачу лимитирует лишь конечная теплопроводность газа. На катализаторе идет реакция с нелинейным механизмом (3.6.10), допускающим возможность ее осуществления в двух устойчивых стационарных состояниях с существенно разными скоростями реакции<sup>3)</sup>. Описанная ситуация укладывается в рамки общей модели (3.6.38) или в ее приближенный вариант (3.6.37) — в нашем случае (3.6.32).

Для (3.6.32) решения в форме бегущей волны определяются из уравнения

$$vC\rho T'_\xi = \lambda T''_{\xi\xi} + \rho QW(T) - \alpha(T - T_0), \quad (3.6.39)$$

где  $v$  — скорость волны. Для предельных по  $\xi$  значений волны, согласно диаграмме Семенова, имеем

$$T'_0 = T_0 + \frac{W(T'_0)\rho Q}{\alpha}, \quad (3.6.40)$$

$$T_k = T_0 + \frac{W(T_k)\rho Q}{\alpha}. \quad (3.6.41)$$

<sup>3)</sup> Близкая задача анализа фронтальных явлений в системах с гистерезисом изучена в [325, 326] для случая конечного интервала изменения  $x$ .

В случае, когда  $W(T)$  кусочно-постоянна, (см. рис. 3.8) значения  $T'_0$ ,  $T_k$  согласно (3.6.40), (3.6.41) определяются явным образом

$$T'_0 = T_0 + \frac{W_1 \rho Q}{\alpha}, \quad T_k = T_0 + \frac{W_2 \rho Q}{\alpha}.$$

Сама волна определяется согласно выражениям

$$\begin{aligned} T &= T'_0 + A e^{\nu_1 \xi}, \quad -\infty < \xi \leq 0, \\ T &= T_k + B e^{\nu_2 \xi}, \quad 0 \leq \xi < \infty, \\ \nu_{1,2} &= \frac{v C \rho}{2\lambda} \pm \sqrt{\left(\frac{v C \rho}{2\lambda}\right)^2 + \frac{\alpha}{\lambda}}, \end{aligned}$$

для которых условия сопряжения в точке  $T_*$  имеют вид

$$T'_0 + A = T_* = T_k + B, \quad A\nu_1 = B\nu_2.$$

При этом для рассматриваемого релейного вида  $W(T)$  (рис. 3.8)

$$\begin{aligned} T_* &= T_2, \quad \text{если } T_k \geq 2T_2 - T'_0, \\ T_* &= T_1, \quad \text{если } T_k \leq 2T_1 - T'_0. \end{aligned}$$

Если же  $2T_1 - T'_0 < T_k < 2T_2 - T'_0$ , то  $T_*$  определяется из условия равенства площадей на диаграмме Семенова, при этом  $v = 0$ . Из условий сопряжения определяются константы  $A$ ,  $B$  и скорость волны  $v$ . Так из равенства

$$T_0 \nu_1 + B \nu_2 = T_k \nu_1 + B \nu_1$$

получаем

$$B = \frac{\nu_1 \rho Q}{(\nu_2 - \nu_1) \alpha} (W(T_k) - W(T'_0)),$$

значит

$$T_* = T_k + \frac{\rho Q}{\alpha} (W(T_k) - W(T'_0)) \frac{\nu_2}{\nu_2 - \nu_1}.$$

Обозначим  $\nu_2/(\nu_2 - \nu_1) = -1/2 - y$ , где

$$y = \frac{1}{2\alpha} \rho C v \left( \frac{\alpha}{\lambda} + \left( \frac{1}{2\lambda} C \rho v \right)^2 \right)^{-1/2},$$

тогда

$$T_* = T_k - (W(T_k) - W(T'_0)) \left( \frac{1}{2} + y \right) \frac{\rho Q}{\alpha}.$$

Для скорости волны имеет место выражение

$$v = \pm \frac{4\lambda y}{C \rho} \sqrt{\frac{\alpha}{\lambda(1 - 4y^2)}}.$$

Зависимость  $v$  от  $T_0$  (при малых  $\alpha$ ) имеет свою специфику. Начальные и конечные точки зависимости  $v(T_0)$  соответствуют теории Колмогорова—Петровского—Пискунова [248]. Гистерезисный характер источника в уравнении (3.6.32) проявляется в наличии на графике  $v(T_0)$  характерного нулевого «плато» — участка независимости скорости волны реакции  $v = 0$  от температуры  $T_0$ . Размер его определяется характером гистерезиса, в нашем случае он в точности равен величине  $T_2 - T_1$ . При изменении параметра  $\alpha$  меняется область существования фронта по параметру  $T_0$  — с ростом  $\alpha$  область существенно сужается, но не более чем до размера «плато». Последнее обстоятельство дает качественное отличие от случая с однозначным источником, когда при достаточно больших  $\alpha$  фронта нет. В системе с гистерезисом фронтальные явления всегда будут иметь место даже при сколь угодно больших  $\alpha$  (при соответствующих значениях  $T_0$ ).

Приведем ниже соображения, показывающие, что стационарная волна с нулевой скоростью распространения (стоячий фронт) является устойчивой структурой. Рассмотрение проведем для уравнения

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \Phi(T) - b(T - T_0), \quad (3.6.42)$$

где источник  $\Phi(T)$  имеет вид простого гистерезиса. Пусть  $\Phi_v, \Phi_{cp}, \Phi_n$  — соответственно верхняя, средняя и нижняя однозначные ветви функции  $\Phi(T)$ . Обозначим через  $T_{ол}$  такое значение  $T_0$ , что

$$\int_{T_{s1}}^{T_1} (\Phi_n(T) - b(T - T_{ол})) dT + \int_{T_1}^{T_{s2}} (\Phi_v(T) - b(T - T_{ол})) dT = 0. \quad (3.6.43)$$

Здесь  $T_{s1}$  и  $T_{s2}$  — стационарные точки:

$$\Phi_n(T_{s1}) = b(T_{s1} - T_{ол}), \quad \Phi_v(T_{s2}) = b(T_{s2} - T_{ол}),$$

$T_1$  — точка перехода с верхней ветви  $\Phi(T)$  на нижнюю. Аналогично, определим  $T_{оп}$ , которое отвечает тому же значению параметра  $b$ .

Для систем с гистерезисом типична картина, когда  $T_{ол} < T_{оп}$ , т. е. существует отрезок  $[T_{ол}, T_{оп}]$  значений  $T_0^*$ , для которых найдется такое  $T^*$  ( $T_1 < T^* < T_2$ ), что

$$\int_{T_{s1}^*}^{T^*} (\Phi_n(T) - b(T - T_0^*)) dT + \int_{T^*}^{T_{s2}^*} (\Phi_v(T) - b(T - T_0^*)) dT = 0. \quad (3.6.44)$$

Таким образом, при наличии гистерезиса можно подобрать для любого  $T_0^*$  ( $T_{ол} < T_0^* < T_{оп}$ ) такие начальные данные  $T(x, 0) = T_n(x)$ , которые в точке  $x = 0$  удовлетворяют уравнению бегущей волны (3.6.39), отвечающему (3.6.42), имеют значение  $T(0, 0) = T^*$  и значит в силу равенства интегралов (3.6.44) нулевую скорость распространения. Например, все точки  $x > 0$  соответствуют верхней устойчивой ветви  $\Phi(T)$ , а все точки  $x < 0$  —

нижней ветви  $\Phi(T)$ . Так как фронт имеет нулевую скорость, то с течением времени не возникает трудностей, связанных с неоднозначностью  $\Phi(T)$ . Ведь для каждой точки  $x$  всегда выбирается одно значение  $\Phi(T)$ , именно то, которое она имела в предыдущий момент времени. Для  $T$ , где  $\Phi(T)$  однозначна, этого вопроса выбора нет.

Покажем теперь устойчивость описанного выше стоячего фронта. Пусть  $T_{st}(x)$  — стационарная волна с нулевой скоростью  $T_{st}(0) = T^*$ . Допустим, что  $T_v(x)$  — достаточно малое возмущение  $T_{st}(x)$ . При этом все точки  $x > 0$  остались в зоне действия верхней ветви гистерезиса  $\Phi_v(T)$ , а  $x < 0$  — в области притяжения  $\Phi_n(T)$ . Рассмотрим как на это возмущение отреагирует источник. В этом случае будет нарушено интегральное равновесие (3.6.44) и скорость  $v \neq 0$ . Следовательно, повышение температуры  $T_v > T_{st}$  вызывает движение фронта, при котором низкотемпературный режим вытесняет высокотемпературный. Обратное, при понижении температуры ( $T_v < T_{st}$ ) возникает перемещение фронта, при котором высокотемпературный режим вытесняет низкотемпературный. Это вытеснение одного режима другим происходит до тех пор, пока система не вернется в исходное состояние с нулевым интегральным соотношением типа (3.6.44). Значит, стационарный фронт с нулевой скоростью перемещения в системе с гистерезисом устойчив. Описанная выше динамика перестройки структуры фронта происходит и при достаточно сильном различии начальных данных от установившегося температурного распределения.

Заметим, что при анализе стационарного фронта достаточно было рассмотрения лишь уравнения (3.6.37) без анализа условий возникновения гистерезисного вида источника. Однако уже при исследовании устойчивости возникает необходимость рассмотрения и подсистемы быстрых движений в расширенной системе (3.6.38). Так, при анализе переходных процессов нужно задавать, в окрестности притяжения какой устойчивой ветви гистерезиса лежат начальные распределения температур и соответствующие им значения переменных «быстрой» подсистемы.

Мы рассмотрели простейший случай, когда эта подсистема имеет триггерный характер, т. е. допускает лишь два устойчивых стационарных состояния. Интересные динамические эффекты могут быть получены, когда источник в (3.6.37) является не триггером, а осциллятором. В этом случае с необходимостью нужно рассматривать уже не одно уравнение (3.6.37), а полную систему (3.6.38), в которой возможны пульсирующие фронтальные режимы.

Таким образом, предложена простая модель (3.6.32) фронтальных явлений в системе с гистерезисом. Показано, что неоднозначность функции источника системы (3.6.32) приводит к появлению в графике зависимости скорости волны реакции от  $T_0$  характерного пологого участка — нулевого «плата», отвечающего нулевым скоростям распределения фронта реакции. Размер его соответствует размеру гистерезиса. Рассмотренный случай кусочно-постоянной функции источника позволяет выписать остальные характеристики волны реакции в явном виде. Для источника более общего вида эти характеристики могут быть определены приближенно. Приведен-

ные качественные рассуждения говорят в пользу устойчивости стационарной структуры фронта с нулевой скоростью распространения<sup>4)</sup>.

Заключая данную главу, отметим, что здесь мы по отдельности исследовали влияние на проявление критических эффектов, возможных в кинетической области, разных физических факторов. Каждый из них имеет свою специфику и по-разному вносит свой вклад в наблюдаемую картину динамики сложной реакции. Ясно, что при наличии комбинации нескольких факторов проявление критических эффектов может быть довольно изощренным и разобраться во всем богатстве и многообразии такого эксперимента не всегда просто.

«Большую роль в преодолении такой ситуации может сыграть использование упрощенной модели, в которой опущены некоторые детали» — цитируем Р. Пайерлса [318]. Для этого полезно и знание, с другой стороны, особенностей отдельных составляющих сложного процесса. Если в первом случае Р. Пайерлс иллюстрирует тип модели фразой: «Опустим для ясности некоторые детали», то во втором: «Учтем только некоторые особенности». В классификации Р. Пайерлса не участвует еще один подход. Если на моделях указанных типов исследованы наиболее важные качественные особенности явления, то потом эти частные модели нередко объединяют (проводят сборку сложной модели из простых), чтобы получить имитацию изучаемого объекта. Неточность модели компенсируют подбором соответствующих параметров.

---

<sup>4)</sup> Поучителен пример спинового горения бенгальской свечи (*Бабушок В. И., Симоненко В. Н., Бабкин В. С.* // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 29. № 5. С. 653). Огромное число людей любовались бенгальским огнем. Среди них несомненно были и специалисты по горению. Но только после того как пришло понимание возможности существования спиновых режимов горения твердых образцов, обнаруженных в экспериментах по СВС, под руководством А. Г. Мержанова, это явление было «увидено». Плоский фронт горения в силу определенного соотношения кинетических и теплофизических параметров теряет устойчивость и по цилиндрической поверхности бежит горячая точка, описывая спиральную линию. Если немного напрячься и позаботиться о безопасности глаз, любой желающий сможет увидеть, что бенгальская свеча горит в спиновом режиме. Вот уж действительно «понимаю, поэтому вижу».

## Заключение

*Открылась бездна, звезд полна,  
звездам числа нет, бездне — дна.*

М. В. Ломоносов

Подведем некоторые итоги. Широкое развитие работ по критическим явлениям в химической кинетике является отчасти отражением того общенаучного интереса к нелинейным и нестационарным задачам, наблюдаемого во многих конкретных науках — от биологии до математики [26, 31–33, 40, 51, 53, 59, 131, 155, 181, 192, 195, 198, 204, 222, 231, 254, 257, 260, 267, 280, 285, 299, 307, 312, 314, 323, 337, 339, 352, 376, 386, 396, 407, 419, 420, 447, 499, 500, 513, 518]<sup>1)</sup>. Однако в химической кинетике наряду с использованием современных и традиционных методов нелинейного анализа определилась своя существенная специфика. Это **концепция механизма реакции**: сложная реакция разбивается на ряд элементарных, свойства которых достаточно хорошо известны, и исследование процесса в целом осуществляется в результате его «сборки» из отдельных стадий. Представляется, что эта общая схема анализа и синтеза в химической кинетике пройдена наиболее осознанно и последовательно<sup>2)</sup>.

Последние результаты позволяют надеяться, что вопрос: «Как динамика и статика сложной химической реакции связаны с ее детальным механизмом?» — может получить вполне конструктивный ответ. Например, критические явления нетепловой природы (за счет чисто кинетической нелинейности) возможны лишь в химических реакциях, осуществляемых в закрытых системах и при наличии в детальном механизме стадий взаимодействия различных веществ. Этот общий результат естественно дополняется построением ряда простейших типовых моделей, анализом на их основе различных осложняющих факторов и моделированием конкретных процессов.

Нынешний уровень понимания особенностей динамики сложных химических реакций может служить базой для дальнейшего развития теоретических и экспериментальных исследований широкого спектра критических явлений в химической кинетике и макрокинетике. Совершенствование техники экспериментирования, запросы современной технологии и новые экспериментальные данные [3–5, 35, 58, 69, 136, 239, 266, 278, 336, 343, 349, 417, 453, 454, 484,

<sup>1)</sup> В данном заключении литературные ссылки ни в коем случае не претендуют на полноту охвата всего материала. Все они несут иллюстративную нагрузку и имеют характер «см., например».

<sup>2)</sup> В этом месте достаточно сослаться на сборник научных работ [334] (см. также [191, 287, 289, 424]), где в предисловии редактора приведен список из 25 наименований докторских диссертаций, защищенных в России за последние два десятилетия и посвященных проблемам химической кинетики. Этот поток не иссякает и до сих пор. Вот только несколько фамилий: А. В. Мышляцев, В. В. Городецкий, А. И. Боронин, М. М. Слинько, Н. В. Песков, Е. С. Куркина.

519, 522] требуют рассмотрения химической реакции как единого гомогенно-гетерогенного процесса, осложненного широким набором дополнительных физических факторов. Представляется, что на этом пути проведенное исследование является необходимым этапом, на котором вскрыты причины критических явлений, связанные с нелинейностью собственно химического превращения, построены простые модели и выяснена роль отдельных макрокинетических факторов.

Если осмотреться по сторонам и попытаться «навести мосты», то прежде всего надо сказать, что методическая сторона полученных результатов может быть полезна в смежных к химической кинетике областях — в биологической и ферментивной кинетике [130, 173, 174, 316, 317, 347, 353, 426], физике горения газов [36, 370, 423], лазерной химии [48, 60, 76], химии плазмы [251, 330, 366] и др. Являясь связующим звеном между термодинамикой и химией, между макрокинетикой и физической кинетикой, **химическая кинетика**, ее методы и подходы могут быть полезны и для родственных наук.

Необходимость согласования исследований на макро- и микроуровнях естественным образом требует установления более тесных контактов между химиками, использующими физические методы, и физиками, занимающимися химическими задачами. В значительной степени их общим местом встречи может быть химическая кинетика. Универсальность ее основной схемы «вещества — механизм реакции — кинетика» позволяет надеяться на реальность такого сотрудничества. Залогом тому может служить выработанный в формальной химической кинетике язык построения и анализа соответствующих математических моделей.

Наконец, несколько слов о перспективах. Общая схема химической кинетики разработана прежде всего для энергетически равновесных и идеальных систем. Вместе с тем представляется, что в первую очередь она может быть распространена на кинетику неравновесных процессов [327, 393]. Несомненно, перспективным будет выделение общих мест в близких областях деятельности, что приведет к их взаимному обогащению. Этому способствовало бы включение в курсы химической кинетики [54, 270, 319, 425, 427] и термодинамики, статистической физики и физической кинетики [20, 50, 235, 246, 271, 377] новых результатов, которые получены в рамках формальной кинетики [167, 169, 436, 437]. Три «не» являются движущей силой развития исследований в химической кинетике и макрокинетике — это нелинейность, нестационарность и неидеальность. Причем каждое из этих «не» не является неделимым, каждое из них структурируется и является сложным.

Особого обсуждения заслуживает проблема математизации химии, и химической кинетики в частности. Вполне очевидно, что этот процесс имеет объективный и общий характер, хотя и протекает, как показывает опыт, иногда достаточно болезненно. Здесь мы лишь отметим, что становление в настоящее время химической информатики и математической химии вовсе не исчерпывается широким использованием ЭВМ и математических методов. Важным моментом является преодоление и химиками, и математиками своеобразного психологического барьера. Ведь речь идет о формировании не новой ветви химии, а очередного этапа ее развития. Важным стимулом для перестройки

взаимоотношений химии и математики являются и проблемы перестройки российской высшей школы. Пользуясь устаревшей терминологией, можно сказать, что ЭВМ являются катализаторами прогресса [235].

Автор не тешит себя надеждой, что изложенные в книге результаты носят исчерпывающий и законченный характер. Не ссылаясь на «неблагоприятные погодные условия», скажем лишь, что для быстро развивающейся области, какой является химическая кинетика, трудно найти компромисс между обзором обзоров и обзором собственных результатов. Хотелось бы, чтобы заинтересованный читатель высказал свои замечания, которые будут восприняты с благодарностью.

## Приложения

### Математические средства

*То, что мы знаем, — ограничено,  
а то, чего мы не знаем, — бесконечно.*

П. С. Лаплас

Математические методы в химии и в химической кинетике в частности находят самое широкое применение. Активное использование ЭВМ и современных методов математического анализа позволяет решать широкий круг вопросов, связанных с созданием химических баз данных, информационно-поисковых систем, распространением методов вычислительного эксперимента и имитационного моделирования в химии, развитием математического моделирования химико-технологических процессов, решением математических проблем теоретической химии, термодинамики, химической и физической кинетики и теории горения, применением методов теории графов, совершенствованием методов обработки экспериментальных данных и решения задач идентификации моделей, созданием систем автоматизации эксперимента, разработкой проблемно-ориентированных языков и методов машинной аналитики и т. д. Все это позволяет говорить о становлении нового научного направления — химической информатики и математической химии. По отдельным из названных вопросов проводится значительное число конференций [83–85, 286, 288, 290, 291, 333, 498, 527], однако в монографической литературе [187, 236, 328] представлены лишь традиционные задачи, чаще всего вычислительного характера. Данное приложение призвано хотя бы частично восполнить этот пробел. Мы приведем здесь ряд нестандартных численных методов, которые только в последнее время начали применяться для анализа уравнений химической кинетики. В основном дается описание алгоритмов. Программная их реализация упоминается по необходимости весьма кратко, однако везде, где это возможно, даются соответствующие ссылки. В приложении 3 существенно используется разработанное в НИВЦ АН СССР (Пушино) программное обеспечение качественного исследования динамических систем. Приложения 6, 7 носят информационный характер. В них дается краткое описание новых математических средств — алгоритмов и программ интегрирования «жестких» систем дифференциальных уравнений и методов интервального анализа.

### Приложение 1. Исключение переменных в системах нелинейных алгебраических уравнений

#### Общая схема алгоритма

Рассмотрим систему алгебраических уравнений

$$f_j = P_j(x) + Q_j(x) = 0, \quad j = 1, \dots, n, \quad (\text{П1.1})$$

где  $x = (x_1, \dots, x_n)$  — точка  $n$ -мерного пространства (в общем случае комплексного),  $P_j(x)$  — однородные многочлены старшей степени по совокупности переменных,

имеющие только один общий нуль — начало координат. Произвольную систему нелинейных алгебраических уравнений, имеющую конечное число корней, можно преобразовать к виду (П1.1) подходящей дробно-линейной заменой переменных (см., например, [129]). Обозначим  $k_j$  — степень многочлена  $P_j(x)$  по совокупности переменных,  $j = 1, \dots, n$ . Система (П1.1) имеет  $N = k_1 \cdots k_n$  комплексных корней, если каждый корень считать столько раз, какова его кратность. В работе [7] с помощью многомерного логарифмического вычета получена формула для вычисления в замкнутом алгебраическом виде

$$\sum_{l=1}^N R(x^{(l)}), \quad (\text{П1.2})$$

где  $R(x)$  — произвольный многочлен,  $x^{(1)}, \dots, x^{(N)}$  — все корни системы (П1.1). Зная выражение (П1.2) для любого многочлена  $R(x)$ , можно получить довольно много информации о корнях системы (П1.1). Например, в [11] указан новый метод исключения неизвестных, более простой, чем классический метод Кронекера, основанный на применении результатов. Метод исключения сводит отыскание корней системы (П1.1) к отысканию корней многочленов от одного неизвестного, т. е. к хорошо изученной классической задаче. Кроме того, указаны простые алгоритмы, дающие ответы на вопросы:

- 1) о числе всех действительных корней системы (П1.1);
- 2) о числе корней системы (П1.1), находящихся в заданном эллипсоиде

$$\{x : a_1(x_1 - b_1)^2 + \dots + a_n(x_n - b_n)^2 \leq r^2\},$$

в частности, в шаре (подробнее см. [11, § 21]).

Опишем схему применения этого метода<sup>1)</sup>, позволяющего исключать неизвестные на основе формулы для вычисления (П1.2) для системы меньшего числа уравнений, чем в (П1.1). Эта схема фактически применялась в работе [10] (см. также [11, § 21]). Подробнее рассмотрим случай трех уравнений:  $n = 3$ . Запишем систему алгебраических уравнений

$$f_j(x, y, z) = 0, \quad j = 1, 2, 3. \quad (\text{П1.3})$$

Будем считать в (П1.3) переменную  $z$  параметром, тогда корни системы

$$f_1 = 0, \quad f_2 = 0 \quad (\text{П1.4})$$

будут зависеть от  $z$ . Многочлены в системе (П1.4) представим в виде

$$f_j(x, y, z) = P_j(x, y, z) + Q_j(x, y, z), \quad j = 1, 2,$$

где  $P_j$  — однородные многочлены степени  $k_j$  по совокупности переменных  $x, y$ , а степени многочленов  $Q_j$  по переменным  $x, y$  строго меньше, чем  $k_j$ ,  $j = 1, 2$ . Пусть, кроме того, многочлены  $P_j$ ,  $j = 1, 2$ , имеют лишь один общий нуль — начало координат для всех  $z$  за исключением, быть может, конечного числа. Это эквивалентно тому, что результат многочленов  $P_1$  и  $P_2$  (по переменным  $x, y$ ) не равен тождественно нулю. Многочлен  $f_3$  может быть произвольным. Опишем метод, позволяющий вычислять в конечном виде произведение значений многочлена  $f_3$  в корнях

<sup>1)</sup> Математические детали и примеры применения можно найти в книге: *Быков В. И., Кытманов А. М., Лазман М. З.* Методы исключения в компьютерной алгебре многочленов. Новосибирск: Наука, 1991. Имеется английский перевод: *Vukov V., Kytmanov A., Lazman M.* Elimination methods in polynomial computer algebra. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1998.

системы (П1.4), это будет многочлен от  $z$ , который обращается в нуль только в точках  $z_j$ , являющихся проекциями корней системы (П1.4). Это и будет многочлен, в котором исключены переменные  $x$  и  $y$ . В дальнейшем мы будем писать  $P_j = P_j(x, y)$ ,  $j = 1, 2$ , предполагая, что  $z$  является в  $P_j$  параметром.

Так как многочлены  $P_1$  и  $P_2$  имеют только один общий нуль — начало координат, то функции  $P_1(1, y)$  и  $P_2(1, y)$ , а также  $P_1(x, 1)$  и  $P_2(x, 1)$  — взаимнопросты, поэтому найдутся многочлены  $a_{ij}^*$ ,  $i, j = 1, 2$ , такие, что

$$a_{12}^*(x)P_1(x, 1) + a_{22}^*(x)P_2(x, 1) = 1$$

и

$$a_{11}^*(y)P_1(1, y) + a_{21}^*(y)P_2(1, y) = 1,$$

причем степень  $a_{1j}^*$ , не больше  $k_2 - 1$ , а степень  $a_{2j}^*$ , не больше  $k_1 - 1$ . Эти функции рационально зависят от  $z$ . Сами многочлены  $a_{ij}^*$  можно найти с помощью алгоритма Евклида (см., например, [258, с. 140]) или методом неопределенных коэффициентов. Обозначим также через  $a_{ij}(x, y)$  однородные многочлены от двух переменных такие, что

$$a_{i1}(x, 1) = a_{i1}^*(x), \quad a_{i2}(1, y) = a_{i2}^*(y), \quad i = 1, 2,$$

причем степень  $a_{1j}(x, y)$  равна  $k_2 - 1$ , а степень  $a_{2j}(x, y)$  равна  $k_1 - 1$ . По многочленам  $a_{ij}^*$  функции  $a_{ij}(x, y)$  определяются однозначно. Тогда, очевидно, мы будем иметь

$$\begin{aligned} a_{11}(x, y)P_1(x, y) + a_{21}(x, y)P_2(x, y) &= x^{k_1+k_2-1}, \\ a_{12}(x, y)P_1(x, y) + a_{22}(x, y)P_2(x, y) &= y^{k_1+k_2-1}. \end{aligned} \tag{П1.5}$$

Теперь к системе (П1.4) применим формулу из работы [7] (см. также [11, § 21]), которую приведем в несколько измененном виде. Пусть  $R(x, y)$  произвольный многочлен степени по совокупности переменных. Тогда

$$\sum R(x^{(l)}, y^{(l)}) = \mathfrak{M} \left[ R \Delta_1 \Delta_2 \sum_{\alpha_1 + \alpha_2 \leq m} (-1)^{\alpha_1 + \alpha_2} R_1^{\alpha_1} R_2^{\alpha_2} \bar{x}^{\alpha_1(k_1+k_2-1)} \bar{y}^{\alpha_2(k_1+k_2-1)} \right], \tag{П1.6}$$

где  $(x^{(l)}, y^{(l)})$  — корни системы (П1.4),  $N$  — число таких корней (каждый корень считается столько раз, какова его кратность), якобиан системы (П1.4):

$$\Delta_1 = \frac{D(f_1, f_2)}{D(x, y)},$$

определитель

$$\Delta_2 = \det(a_{ij}),$$

многочлены

$$R_1 = a_{11}Q_1 + a_{21}Q_2, \quad R_2 = a_{12}Q_1 + a_{22}Q_2,$$

наконец,  $\mathfrak{M}$  — линейный функционал, действующий на многочлены от  $x, y, \bar{x}^{k_1+k_2-1}, \bar{y}^{k_1+k_2-1}$  по правилу

$$\mathfrak{M} [x^{\beta_1} y^{\beta_2} \bar{x}^{\alpha_1(k_1+k_2-1)} \bar{y}^{\alpha_2(k_1+k_2-1)}] = \begin{cases} 1, & \text{если } \beta_j = \alpha_j(k_1+k_2-1) + k_1+k_2-2, \\ & j = 1, 2, \\ 0, & \text{в остальных случаях.} \end{cases}$$

Применим формулу (П1.6) для вычисления выражений

$$S_j(z) = \mathfrak{M} \left[ f_3^j \Delta_1 \Delta_2 \sum_{\alpha_1 + \alpha_2 \leq j k_3} (-1)^{\alpha_1 + \alpha_2} R_1^{\alpha_1} R_2^{\alpha_2} \bar{x}^{\alpha_1(k_1 + k_2 - 1)} \bar{y}^{\alpha_2(k_1 + k_2 - 1)} \right],$$

где  $k_3$  — степень полинома  $f_3$  по переменным  $x, y$ . Эти выражения мы будем рассматривать как степенные суммы корней некоторого многочлена  $\Omega_z(t)$ , зависящего от одного переменного  $t$  и параметра  $z$ . Здесь  $j = 1, 2, \dots, N$ . Пусть

$$\Omega_z(t) \equiv t^N + b_1 t^{N-1} + \dots + b_N.$$

Для отыскания коэффициентов  $b_j = b_j(z)$  можно воспользоваться рекуррентной формулой Ньютона (см. [258, с. 331]):

$$j b_j = S_j - S_{j-1} b_1 - \dots - S_1 b_{j-1}, \quad j = 1, \dots, N.$$

В частности, таким способом можно найти  $b_N(z)$ . Эта функция является с точностью до знака произведением значений многочлена  $f_3$  в корнях системы (П1.4). Можно показать, что  $b_N(z) = 0$  для тех и только тех  $z$ , которые являются проекциями корней системы (П1.3) (см. [11, § 21]). Таким образом, мы из (П1.3) исключили переменные  $x$  и  $y$  и получили одно уравнение

$$b_N(z) = 0. \quad (\text{П1.7})$$

Очевидно, что  $b_N(z)$  является рациональной функцией  $z$  (то есть отношением двух многочленов). Поэтому прежде, чем решать уравнение (П1.7), нужно сократить общие множители числителя и знаменателя. Затем мы отбрасываем знаменатель и решаем алгебраическое уравнение от одного переменного  $z$ .

Такая функция  $b_N(z)$  была введена для любой системы уравнений (не обязательно алгебраической) в работе [475] (см. также [11, § 22]) и названа там результатом функции  $f_3$  относительно системы (П1.4).

Кратко обсудим вычислительный аспект проблемы. Предположим, что корни многочлена (П1.7) найдены любым классическим способом, который применяется для точного или приближенного отыскания корней многочлена одного переменного. Пусть эти корни  $z^{(1)}, \dots, z^{(N)}$ . Оказывается, если они найдены, то остальные координаты корней ( $x$  и  $y$ ) найти, вообще говоря, легче, чем снова применять метод исключения. Соответствующий метод был предложен в работе [8]. Он особенно прост, если  $z^{(1)}, \dots, z^{(N)}$  различны. Мы и ограничимся этим предположением (случай, когда среди  $z^{(1)}, \dots, z^{(N)}$  есть одинаковые, см. в [8]). Укажем, как находить координату  $x$  у корней системы (П1.3) (координата  $y$  находится аналогично).

Пусть

$$b_N(z) = \sum_{\alpha=0}^N C_\alpha z^{N-\alpha}.$$

Рассмотрим также следующий многочлен

$$P(z) = \sum_{\beta=1}^N a_\beta z^{N-\beta},$$

где коэффициенты  $a_\beta$  можно найти из соотношения

$$a_\beta = \sum_{\alpha=0}^{\beta-1} C_\alpha S_{\beta-\alpha-1,1}. \quad (\text{П1.8})$$

В (П1.8) фигурируют степенные суммы корней системы (П1.3) вида

$$S_{\gamma,1} = \sum_{l=0}^N (x^{(l)})^\gamma z^{(N-l)}, \quad (\text{П1.9})$$

которые можно определить по формуле, аналогичной формуле (П1.6), но написанной не для системы (П1.4), а для системы (П1.3) (об этой и более общих формулах для систем с любым числом переменных см. [7] и [11, § 21]). При применении метода для уравнений химической кинетики иногда можно поступать проще. Мы рассматриваем такие уравнения, из которых легко исключить  $x$  или  $y$ , но трудно сделать дальнейший шаг: исключить еще одно неизвестное. Если нам удалось исключить  $y$  каким-либо элементарным путем, то получается система вида (П1.4), где  $f_1$  и  $f_2$  — многочлены от  $x$  и  $z$ . Поэтому верна формула (П1.8), в которой нужно  $y$  заменить на  $z$ . По этой формуле легко вычислить степенные суммы. Итак, мы будем знать оба многочлена  $b_N(z)$  и  $P(z)$ . Тогда иксковые координаты корней системы (П1.3) можно найти из равенства

$$x^{(l)} = \frac{P(z)}{(d/dz)b_N(z)} \Big|_{z=z^{(l)}}, \quad l = 1, \dots, N. \quad (\text{П1.10})$$

Аналогично можно найти игрековые координаты корней системы (П1.3).

Для применения этого способа на практике важно обсудить следующий вопрос: если корни уравнения (П1.7) найдены с некоторой точностью, то с какой точностью формула (П1.10) позволяет найти координаты  $x^{(l)}$  корней системы (П1.3) (и аналогичная формула — координаты  $y^{(l)}$ ). Пусть  $\tilde{x}^{(1)}, \dots, \tilde{x}^{(N)}$  — приближенные значения корней уравнения (П1.1), причем  $|\tilde{x}^{(l)} - x^{(l)}| < \varepsilon$ ,  $l = 1, \dots, N$ . Обозначим

$$\min_{i \neq j} |\tilde{x}^{(i)} - \tilde{x}^{(j)}| = n_1, \quad \max_{j,l} |x^{(j)} - x^{(l)}| = n_2.$$

Пусть из вида системы удалось установить, что  $|x^{(l)}| \leq c_0$ ,  $l = 1, \dots, N$ . Тогда, если  $\varepsilon$  столь мало, что  $(n_1 - \varepsilon)^{N-1} > \varepsilon(N-1)(n_2 + \varepsilon)^{N-2}$ , то приближенные и точные значения иксковых координат корней системы (П1.1) связаны неравенством

$$|\tilde{x}^{(l)} - x^{(l)}| < \varepsilon \frac{2c_0(n_2 + \varepsilon)^{N-2}(N-1)}{(n_1 - \varepsilon)^{N-1} - \varepsilon(N-1)(n_2 + \varepsilon)^{N-2}}.$$

В заключение заметим, что при рассмотрении уравнений химической кинетики система (П1.3) имеет коэффициенты, зависящие от ряда параметров ( $T$ ,  $C$  и др.). Можно показать, что рассмотренные нами ограничения (чтобы система (П1.4) обладала свойством: многочлены  $P_1$  и  $P_2$  имеют лишь один общий нуль и т.д.) почти всегда выполняются. Более точно: параметры, для которых наши ограничения существенны, заполняют некую поверхность меньшей размерности в пространстве всех параметров.

Таким образом, нами предложен модифицированный метод исключения неизвестных из системы нелинейных алгебраических уравнений (в том числе применительно к химической кинетике). Для случая трех неизвестных метод позволяет делать исключение даже «вручную». Использование ЭВМ и особенно систем аналитических вычислений на ЭВМ (см. обзор [156]) может существенно расширить возможности предполагаемого подхода. Он позволяет получить результат в буквенном виде и в большей степени становится эффективным при необходимости многократного решения исходной системы в силу варьирования входящих в нее параметров.

Ниже приводятся формулы, отвечающие построению результирующего многочлена для поиска всех стационарных состояний кинетической модели процесса гетерогенного окисления водорода (1.5.3).

**Коэффициенты системы (1.5.5)**

$$a_1 = 2k_{-1}, \quad a_2 = k_4 + k_{-4}t, \quad a_3 = (k_{-4} - 2k_1)t^2 + k_{-4}t,$$

$$a_4 = k_3, \quad a_5 = -(k_3 + k_{-4})t, \quad a_6 = 0,$$

$$b_1 = k_6, \quad b_2 = 2k_6t + 2k_6 - k_5, \quad b_3 = (k_6 - k_2)t^2 + (2k_6 - k_5)t + k_6 + k_{-2} - k_5,$$

$$b_4 = 2k_6, \quad b_5 = -2k_6t + k_5 - 2k_6, \quad b_6 = k_6,$$

$$c_1 = k_5 - k_4 - k_{-4}t, \quad c_2 = (2k_2 - k_{-4})t^2 + (k_5 - k_{-4})t + k_5 - 2k_{-2}, \quad c_3 = k_{-4}t - k_5.$$

**Коэффициенты системы (1.5.6)**

$$A_1 = a_1, \quad A_2 = a_2c_1 - 2a_1c_2, \quad A_3 = a_1c_2^2 - a_2c_1c_2 + a_3c_1^2, \quad A_4 = a_4c_1 - 2a_1c_3,$$

$$A_5 = 2a_1c_2c_3 - a_2c_1c_3 - a_4c_1c_2 + a_5c_1^2, \quad A_6 = a_1c_3^2 - a_4c_1c_3 + a_6c_1^2,$$

$$B_1 = b_1, \quad B_2 = b_2c_1 - 2b_1c_2, \quad B_3 = b_1c_2^2 - b_2c_1c_2 + b_3c_1^2, \quad B_4 = b_4c_1 - 2b_1c_3,$$

$$B_5 = 2b_1c_2c_3 - b_2c_1c_3 - b_4c_1c_2 + b_5c_1^2, \quad B_6 = b_2c_3^2 - b_4c_1c_3 + b_6c_1^2.$$

**Формулы для  $a_{ij}$** 

$$a_{11} = \left( \begin{array}{ccc|c} A_1 & A_2 & A_3 & X - B_3 \\ B_2 & B_3 & 0 & \\ B_1 & B_2 & B_3 & \end{array} \begin{array}{c} A_2 & A_3 \\ B_2 & B_3 \end{array} \begin{array}{c} Y \\ Y \end{array} \right) \cdot R^{-1}$$

$$a_{21} = \left( B_1 \begin{array}{c} A_1 & A_2 \\ B_1 & B_2 \end{array} \begin{array}{c} X + \\ \\ 0 \end{array} \begin{array}{c} A_1 & A_2 & A_3 \\ B_1 & B_2 & B_3 \\ 0 & B_1 & B_2 \end{array} \begin{array}{c} Y \\ Y \\ Y \end{array} \right) \cdot R^{-1}$$

$$a_{12} = \left( \begin{array}{ccc|c} A_2 & A_3 & 0 & X + A_3 \\ A_1 & A_2 & A_3 & \\ B_1 & B_2 & B_3 & \end{array} \begin{array}{c} A_2 & A_3 \\ B_2 & B_3 \end{array} \begin{array}{c} Y \\ Y \end{array} \right) \cdot R^{-1},$$

$$a_{22} = \left( -A_1 \begin{array}{c} A_1 & A_2 \\ B_1 & B_2 \end{array} \begin{array}{c} X + \\ \\ 0 \end{array} \begin{array}{c} A_1 & A_2 & A_3 \\ 0 & A_1 & A_2 \\ B_1 & B_2 & B_3 \end{array} \begin{array}{c} Y \\ Y \\ Y \end{array} \right) \cdot R^{-1},$$

где

$$R = \begin{vmatrix} A_1 & A_2 & A_3 & 0 \\ 0 & A_1 & A_2 & A_3 \\ B_1 & B_2 & B_3 & 0 \\ 0 & B_1 & B_2 & B_3 \end{vmatrix} \neq 0,$$

тогда

$$a_{11} = \frac{(A_3B_2^2 + A_1B_3^2 - A_2B_2B_3 - A_3B_1B_3)x - B_3(A_2B_3 - A_3B_2)y}{R},$$

$$a_{12} = \frac{B_1(A_1B_2 - A_2B_1)x + (A_1B_2^2 + A_3B_1^2 - A_1B_1B_3 - A_2B_1B_2)y}{R},$$

$$a_{21} = \frac{(A_2^2B_3 + A_3^2B_1 - A_2A_3B_2 - A_1A_3B_3)x + A_3(A_2B_3 - A_3B_2)y}{R},$$

$$a_{22} = \frac{A_1(A_2B_1 - A_1B_2)x + (A_1^2B_1 + A_1A_3B_1 - A_1A_2B_2 - A_2^2B_1)y}{R},$$

$$R = (A_1B_3 - A_3B_1)^2 - (A_1B_2 - A_2B_1)(A_2B_3 - A_3B_2).$$

### Формулы для $\Delta_1$ , $\Delta_2$ , $R_1$ , $R_2$

Обозначим

$$d_{ij} = \begin{vmatrix} A_i & A_j \\ B_i & B_j \end{vmatrix} = A_iB_j - A_jB_i,$$

тогда

$$\Delta_1 = 2x^2d_{12} + 4xyd_{13} + 2y^2d_{23} + x(2d_{15} - d_{24}) + y(d_{25} - 2d_{34}) + d_{45},$$

$$\Delta_2 = \frac{-x^2d_{12} + xyd_{13} - y^2d_{23}}{R},$$

$$R_1 = (x^2(d_{24}d_{23} - d_{34}d_{13}) + xy(d_{34}d_{23} + d_{25}d_{23} - d_{35}d_{13}) + y^2d_{35}d_{23} + x(d_{26}d_{23} - d_{36}d_{13}) + yd_{36}d_{23})R^{-1},$$

$$R_2 = (-x^2d_{14}d_{12} + xy(d_{14}d_{13} - d_{24}d_{12} - d_{15}d_{12}) + y^2(d_{15}d_{13} - d_{25}d_{12}) - xd_{16}d_{12} + y(d_{16}d_{13} - d_{23}d_{12}))R^{-1}.$$

### Степенные суммы $S_j$

Здесь приведены выражения для  $S_j$  в случае, если  $d_{13} = 0$ , что не уменьшает общности.

$$S_1 = \frac{d_{23}(2d_{15} - d_{24})}{R}, \quad S_2 = \frac{2(d_{15}d_{35} - d_{23}d_{26} - d_{34}^2 - d_{25}d_{34})}{R} + \frac{d_{23}^2d_{24}^2}{R^2},$$

$$S_3 = -\frac{3d_{36}(2d_{34} + d_{25})}{R} =$$

$$= \frac{d_{23}(3d_{23}d_{24}d_{26} + 3d_{24}d_{34}^2 + 2d_{15}^2d_{35} - 6d_{14}d_{34}d_{35} - 3d_{14}d_{25}d_{35} + 3d_{24}d_{25}d_{34})}{R^2} - \frac{d_{23}^2d_{24}^2}{R^3},$$

$$S_4 = -\frac{4d_{36}^2}{R} + (2d_{23}^2d_{26}^2 - 16d_{23}d_{15}d_{34}d_{36} + d_{23}d_{24}d_{35}d_{45} -$$

$$- 4d_{23}d_{16}d_{25}d_{35} - 4d_{23}d_{16}d_{25}d_{35} - d_{23}d_{15}d_{35}d_{45} +$$

$$+ 8d_{23}d_{24}d_{34}d_{36} + 4d_{23}d_{26}d_{34}^2 + 4d_{23}d_{25}d_{26}d_{34} +$$

$$+ 4d_{23}d_{24}d_{25}d_{36} + d_{15}d_{24}d_{35}^2 + 2d_{15}^2d_{35}^2 - d_{24}^2d_{35}^2 -$$

$$- 6d_{15}d_{25}d_{34}d_{35} + 5d_{24}d_{25}d_{34}d_{35} - 6d_{14}d_{34}d_{35}^2 +$$

$$+ d_{14}d_{25}d_{35}^2 + 8d_{24}d_{34}^2d_{35} - 6d_{15}d_{34}^2d_{35} + 2d_{25}^2d_{34}^2 +$$

$$+ 2d_{34}^4 + 4d_{25}d_{34}^3) \frac{1}{R^2} - 4d_{23}^2d_{24}^2(d_{23}d_{26} + d_{34}^2 + d_{25}d_{34}) \frac{1}{R^3} + \frac{d_{23}^4d_{24}^4}{R^4}.$$

При вычислении  $S_j$  учтены соотношения

$$d_{ij}d_{kl} \pm d_{ik}d_{jl} = \pm d_{il}d_{jk}, \quad i \neq j \neq k \neq l,$$

например,

$$d_{12}d_{34} - d_{13}d_{24} = d_{14}d_{23}.$$

**Многочлены  $R_1^*$ ,  $R_2^*$** 

Обозначим

$$e_{ij} = \begin{vmatrix} a_i & a_j \\ b_i & b_j \end{vmatrix} = a_i b_j - a_j b_i,$$

тогда

$$\begin{aligned} R_1^* = & c_1^4(e_{36}^2 - e_{35}e_{56}) + c_1^3c_2(e_{25}e_{56} + e_{34}e_{56} + e_{46}e_{35} - 2e_{26}e_{36}) + \\ & + c_1^3c_3(e_{26}e_{35} - e_{35}e_{45} - e_{23}e_{56} - 2e_{34}e_{36}) + c_1^2c_2^2(e_{26}^2 + 2e_{16}e_{36} - \\ & - e_{15}e_{56} - e_{24}e_{56} - e_{25}e_{46} - e_{34}e_{46}) + c_1^2c_2c_3(3e_{24}e_{36} - e_{25}e_{26} + \\ & + e_{25}e_{45} + e_{13}e_{56} + e_{34}e_{45} - 2e_{16}e_{35}) + c_1^2c_3^2(e_{23}e_{36} - 2e_{13}e_{36} - \\ & - e_{45}e_{23} - e_{24}e_{35} + e_{15}e_{35} + e_{34}^2) + c_1c_2^3(e_{14}e_{56} - 2e_{16}e_{26} + \\ & + e_{15}e_{46} + e_{24}e_{46}) + c_1c_2c_3^2(2e_{12}e_{36} - e_{24}e_{34} + e_{25}e_{24} - e_{15}e_{25} + \\ & + 3e_{13}e_{45} - 2e_{36}e_{16}) + c_1c_3^3(2e_{13}e_{34} - e_{24}e_{23} + e_{23}e_{15} - e_{12}e_{35}) + \\ & + c_2^4(e_{16}^2 - e_{14}e_{46}) + c_2^3c_3(e_{14}e_{26} + e_{46}e_{12} + e_{45}e_{14} - 2e_{15}e_{16}) + \\ & + c_2^2c_3^2(2e_{13}e_{16} - e_{12}e_{45} + e_{15}^2 - e_{14}e_{25}) + c_2c_3^3(e_{12}e_{25} - e_{34}e_{12} - \\ & - 2e_{15}e_{13} + e_{23}e_{14}) + c_3^4(e_{13}^2 - e_{12}e_{24}), \\ R_2^* = & e_{13}^2 - e_{12}e_{23}. \end{aligned}$$

**Теоремы Декарта и Бюдана—Фурье**

**Теорема Декарта.** Число положительных корней многочлена  $f(x)$  с действительными коэффициентами, засчитываемых каждый столько раз, какова его кратность, равно числу перемен знака в системе коэффициентов этого многочлена (причем, равные нулю коэффициенты не учитываются) или меньше этого числа на четное число. Если же все корни многочлена действительны, то число положительных корней равно числу перемен знака в системе его коэффициентов.

Теорема Бюдана—Фурье говорит о числе корней  $f(x)$  на интервале  $(a, b)$ , она формулируется аналогично предыдущей теореме, только вместо системы коэффициентов  $f(x)$  нужно рассматривать системы  $f(a), f'(a), \dots, f^{(n)}(a)$  и  $f(b), f'(b), \dots, f^{(n)}(b)$ , подсчитывать числа перемен знака в них и вычитать эти числа друг из друга. Точное же число корней многочлена  $f(x)$  на интервале  $(a, b)$  можно подсчитать по методу Штурма (см. [258, с. 248]).

**Производные многочлена (1.5.11)**

$$P(t_0) < 0,$$

$$P'(t_0) = k_3k_{-2}k_{-4} + k_3k_5k_{-2} + t_0(k_3k_{-2}k_{-4} + k_2k_3k_5 - 2k_1k_4k_5 + k_2k_4k_5),$$

$$\begin{aligned} P''(t_0) = & 8k_{-1}k_{-2}^2k_{-4} + 4k_3k_{-2}^2k_{-4} + 8k_2k_5^2k_{-1}k_{-2} + \\ & + 4k_2k_3k_5^2k_{-2} + 4k_2k_3k_4k_5k_{-2} + 5k_3k_4k_5k_{-2}k_{-4} + k_2k_3k_4k_5^2 + \\ & + k_2k_4^2k_5^2 - 2k_1k_4^2k_5^2 + t_0(16k_2k_5k_{-1}k_{-2}k_{-4} + 8k_2k_3k_5k_{-2}k_{-4} + \\ & + 4k_2^2k_3k_4k_{-2}k_{-4} + 3k_2k_3k_4k_5^2 + 3k_2k_3k_4k_5k_{-4}), \end{aligned}$$

$$P^{(3)}(t_0) > 0, \quad P^{(4)}(t_0) > 0, \quad P^{(5)}(t_0) > 0, \quad P^{(6)}(t_0) > 0,$$

где равенство понимается с точностью до положительного множителя.

**Коэффициенты уравнений (2.4.3)**

$$\begin{aligned}
 d_{01} &= b_{-1}(b_{-2} + b_2)^2 - b_{-2}^2 b_1, \\
 d_{11} &= -2b_{-1}(b_{-2} + b_2)(b_{-2} + 2W), \\
 d_{21} &= 4b_{-1}W^2 + b_{-2}(b_{-2} + 4b_{-1})W + b_{-1}b_{-2}^2, \\
 d_{02} &= b_2 b_3 (b_{-2} + b_2) + b_{-2}^2 b_{-3}, \\
 d_{12} &= -b_3 (b_{-2} b_2 + 2(b_{-2} + 2b_2)W), \\
 d_{22} &= 4b_3 W^3 + 2b_{-2}(b_{-2} + b_3)W.
 \end{aligned}$$

**Коэффициенты КП (2.4.5)**

$$\begin{aligned}
 B_0 &= b_{-1}b_{-2}^2(b_{-1}b_{-2}^2b_{-3} - b_1b_2^2b_3^2), \\
 B_1 &= b_{-1}(b_{-2}b_2b_3 + b_2^2b_3 + b_{-2}^2b_{-3})^2 + 8b_{-1}b_{-2}^2b_1b_2b_3(b_{-2} + b_2) + \\
 &\quad + 4b_{-1}b_{-2}^2b_3(b_{-2}^2b_1 + (b_{-2} + b_2)^2b_{-1}) + 4b_{-1}b_{-2}^2(b_1b_2b_3^2 + \\
 &\quad + b_{-2}b_3(b_1b_3 + b_{-1}b_{-3})) + b_{-2}(b_{-2} + 4b_{-1})(b_{-1}b_{-2}^2b_{-3} - b_1b_2^2b_3^2), \\
 B_2 &= (b_{-2}b_2b_3 + b_2^2b_3 + b_{-2}^2b_{-3} - 2(b_{-1}(b_{-2} + b_2)^2) - b_{-2}^2b_1)^2 + \\
 &\quad + 4b_{-2}^3b_{-3}(b_1b_3 + b_{-1}b_{-3}) + 16b_{-1}b_{-2}(b_1b_2b_3^3 + b_{-2}b_{-3}(b_1b_3 + \\
 &\quad + b_{-1}b_{-3}) + b_{-1}b_{-3}(b_{-2} + b_2)^2 + b_1(b_2^2b_3 + b_{-2}^2b_{-3} + b_{-2}b_2b_3)) + \\
 &\quad + 4b_{-2}^2((b_1b_3 + b_{-1}b_{-3})^2 - b_{-1}b_1b_3^2) + 8b_{-2}b_1b_3(b_{-2}^2b_1 + \\
 &\quad - 4b_{-1}b_3(2b_{-2}^3b_1 + 2b_{-2}^2b_{-3}(b_{-2} + b_2) + b_2b_3(b_{-2} + b_2)^2) + \\
 &\quad + 4(b_{-1} + b_{-2})(b_{-1}b_{-2}^2b_{-3} - b_1b_2^2b_3^2)), \\
 B_3 &= 4(4b_{-1}b_1(b_2^2b_3 + b_{-2}^2b_{-3}) + 4b_{-1}^2b_{-3}(b_{-2} + b_2)^2 + \\
 &\quad + 4b_{-1}(b_1b_2b_3^2 + b_{-2}b_{-3}(b_1b_3 + b_{-1}b_{-3})) + 4b_{-2}((b_1b_3 + b_{-1}b_{-3})^2) - \\
 &\quad - b_{-1}b_2b_3^2) + b_3^2(b_{-1}(b_{-2} + b_2)^2 - b_{-2}^2b_1) + \\
 &\quad + 2b_{-2}^2b_1b_3(b_{-3} + 2b_1) - 2b_{-2}b_1b_3(2b_{-1}b_{-2} + b_2b_3) - \\
 &\quad - 2b_{-1}b_{-3}b_3(b_{-2} + b_2)(b_2 + 2b_{-2}) + 2(b_{-1}b_{-2}^2b_{-3} - b_1b_2^2b_3^2), \\
 B_4 &= 16((b_1b_3 + b_{-1}b_{-3})^2 - b_{-1}b_1b_3^2).
 \end{aligned}$$

**Приложение 2. Алгоритмы анализа устойчивости и вычисления релаксационных характеристик<sup>2)</sup>**

Математическая модель, описывающая нестационарное поведение химических реакций, протекающих по линейному механизму в режиме идеального смешения, имеет вид:

$$\dot{x} = Kx - k, \quad (\text{П2.1})$$

<sup>2)</sup> Приложение написано совместно с Б. В. Алексеевым на основе работы [21].

где  $x$  —  $n$ -мерный вектор концентраций независимых веществ,  $K$  и  $k$  — соответственно матрица и вектор размерности  $n \times n$  и  $n$ , известным образом определяемые по значениям констант скорости стадий, входящих в заданную схему превращений. Система (П2.1) отличается от (1.7.1) тем, что здесь уже учтены линейные законы сохранения. Из их независимости и ограниченности концентраций следует, что матрица  $K$  обратима, т. е.  $\det K \neq 0$ . Поэтому существует единственное стационарное состояние (ст. с.)  $x_\infty$  ( $kx_\infty - k = 0$ ):  $x_\infty = K^{-1}k$ . Перейдя к уравнению для вектора отклонения от ст. с.  $y = x - x_\infty$ , имеем  $\dot{y} = Ky$ . Решение этого векторного уравнения есть линейная комбинация экспонент  $e^{\lambda_j t}$ ,  $1 \leq j \leq n$ , где числа  $\lambda_j$  (вообще говоря, комплексные) — собственные значения матрицы  $K$ , т. е. корни характеристического многочлена

$$D(\lambda) = \det(\lambda E - K) = a_0 \lambda^n + a_1 \lambda^{n-1} + \dots + a_{n-1} \lambda + a_n. \quad (\text{П2.2})$$

Зная показатель  $\lambda$  ( $\lambda = \lambda_j$ ,  $j = 1, \dots, n$ ) экспоненты  $e^{\lambda t}$ , все необходимые характеристики релаксационного процесса — время релаксации  $\tau$ , условный период колебаний  $T$ , декремент затухания  $d$ , можно определить по формулам (см. [25, с. 53])

$$\tau = \frac{1}{|\operatorname{Re} \lambda|}, \quad d = 2\pi \left| \frac{\operatorname{Re} \lambda}{\operatorname{Im} \lambda} \right|, \quad T = \tau d. \quad (\text{П2.3})$$

Однако нахождение корней характеристического уравнения  $D(\lambda) = 0$  может привести к большим погрешностям. Поэтому естественным образом встает необходимость локализации спектра матрицы  $K$ , не прибегая к вычислению корней полинома, непосредственно по его коэффициентам.

Формулами

$$\tau = \frac{1}{X}, \quad d = 2\pi \operatorname{tg}(FI) \quad (\text{П2.4})$$

по найденным значениям  $X$  и  $FI$  непосредственно определяются время релаксации  $\tau$  и декремент затухания  $d$ .

### Алгоритмы определения устойчивости

Для исследования устойчивости стационарных состояний систем вида (П2.1), т. е. определения расположения спектра матрицы  $K$  относительно мнимой оси ( $\operatorname{Re} \lambda = 0$ ), применяются алгебраические критерии Гурвица и Рауса (см. [351, с. 461], [373, с. 81]). Критерий Рауса является более экономным при реализации на ЭВМ. Он формулируется следующим образом: стационарные решения систем (П2.1) с характеристическим многочленом (П2.2) устойчивы, если положительны все элементы первого столбца следующей таблицы

$$\begin{array}{cccc} a_0 & a_2 & a_4 & \dots \\ a_1 & a_3 & a_5 & \dots \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & \dots \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & \dots \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{array} \quad (\text{П2.5})$$

В первой строке таблицы расположены четные коэффициенты характеристического многочлена, во второй — нечетные. Если степень многочлена — четное число, то последний элемент второй строки равен нулю. Третья и последующие строки определяются следующим образом:

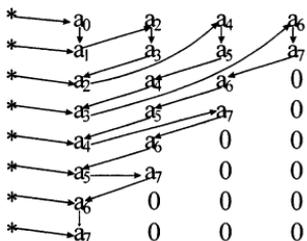
$$c_{j,k} = c_{j-1,1}c_{i-2,k+1} - c_{j-2,1}c_{j-1,k+1}, \quad c_{j,m} = 0, \quad (\text{П2.6})$$

$$j = 3, 4, \dots, n + 1, \quad k = 1, 2, \dots, m - 1, \quad m = [0,5n] + 1$$

Знак  $\lfloor \ ]$  означает целую часть числа.

Необходимо отметить, что этот алгоритм обладает рядом недостатков, выявляющихся при его реализации на ЭВМ (см., например, [351, с. 111]). Во-первых, для работы алгоритма требуется отводить место для двумерной таблицы, (П2.5); во-вторых, почти половина чисел этой таблицы, располагающихся в правом нижнем углу, всегда равны нулю, а это не учитывается; в-третьих, для получения очередного элемента первого столбца не обязательно вычислять всю предыдущую строку.

Для устранения этих недостатков был разработан новый алгоритм, схема вычислений которого соответствует соотношениям (П2.6), однако все элементы таблицы (если они необходимы в дальнейших вычислениях) помещаются в одномерном массиве коэффициентов исследуемого многочлена. Проиллюстрируем сущность алгоритма с помощью таблицы (П2.5). В каждой клетке таблицы поставим наименование элементов, в котором хранится содержимое клетки по новому алгоритму. Возьмем для наглядности конкретный случай  $n = 7$ . Тогда таблица (П2.5) будет выглядеть следующим образом:



Стрелками в таблице отмечена последовательность заполнения элементов, а звездочками — момент проверки элемента на положительность. Встречая соответствующие элементы в последовательности действий впервые, мы должны ввести их, а в дальнейшем — вычислить с учетом (П2.6).

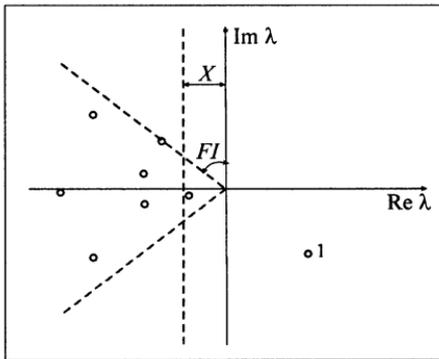
Новый алгоритм не улучшает по занимаемой памяти ЭВМ, а также, возможно, и по числу вычислительных действий. Неформальное описание алгоритма имеет вид:

1. Ввести степень  $n$  ( $n \geq 2$ ).
2. Ввести массив коэффициентов  $a$ :  $a_0, \dots, a_n$ .
3. Вычислить  $a_{n+1} = 0$ .
4. Если  $a_0 \leq 0$ , то система неустойчива.
5. Если  $a_1 \leq 0$ , то система неустойчива.
6. Вычислить  $i = 2$ .
7. Вычислить  $j = \min\{2i - 2, n\}$ .
8. Вычислить  $a_j = a_j a_{2i-2-j} - a_{j+1} a_{2i-2-j}$ .
9. Вычислить  $j = j - 1$ .
10. Если  $j \geq i$  идти к 8.
11. Если  $a_i \leq 0$ , то система неустойчива.
12. Вычислить  $i = i + 1$ .
13. Если  $i - n \leq 0$ , идти к 7.
14. Система неустойчива.

Одну из программных реализаций алгоритма можно найти в первом издании данной монографии.

### Алгоритмы нахождения степени устойчивости

Допустим, что исследуемый нами многочлен устойчив. Тогда можно поставить вопрос, насколько он устойчив, точнее, какова для него степень устойчивости (рис. П.2.1). Очевидно, если в условиях рис. П.2.1 сделать замену переменной  $\lambda' = \lambda + X - \varepsilon$  (сдвиг), где  $\varepsilon > 0$ , то многочлен останется устойчивым (т.е. для его корней  $\text{Re } \lambda' < 0$ ), если же сделать замену  $\lambda' = \lambda + X + \varepsilon$ , то многочлен будет уже неустойчивым (найдется корень с  $\text{Re } \lambda' > 0$ ).



**Рис. П.2.1.** Локализация спектра: 1 — собственные значения;  $X$  — степень устойчивости;  $FI$  — запас устойчивости по фазе 011

Поскольку алгоритм определения устойчивости уже имеется, то для нахождения степени устойчивости необходимы еще две подпрограммы: пересчета коэффициентов многочлена при сдвиге аргумента и организации итераций для уточнения степени устойчивости.

Сдвиг аргумента  $\lambda$  многочлена  $D(\lambda)$  на  $r$  вправо ( $\lambda' = \lambda + r$ ):

$$D(\lambda) = D(\lambda' - r) = \sum_0^n a_j (\lambda' - r)^{n-j} = \sum_0^n \left( \sum_0^j \binom{j-k}{n-k} (-r)^{j-k} a_k \right) (\lambda')^{n-j},$$

показывает, что коэффициенты  $b_j$  нового многочлена определяются по формулам

$$b_j = \sum_0^j \binom{j-k}{n-k} (-r)^{j-k} a_k, \quad 0 \leq j \leq n. \quad (\text{П2.7})$$

Непосредственное программирование «в лоб» соотношений (П2.7) ведет к сложным вычислениям из-за наличия биномиальных коэффициентов. Оказалось возможным построить простой и экономичный алгоритм, схема которого имеет вид:

1. Вычислить  $b_0 = a_0$ .
2. Вычислить  $i = 1$ .
3. Вычислить  $b_i = a_i$ .
4. Вычислить  $j = i$ .
5. Вычислить  $b_i = b_j - r b_{j-1}$ .
6. Вычислить  $j = j - 1$ .
7. Если  $j \geq 1$  идти к 5.
8. Вычислить  $i = i + 1$ .
9. Если  $i \leq n$ , идти к 3.
10. Конец.

Для установления корректности этого алгоритма докажем по индукции, что перед шагом 8 первые  $i + 1$  коэффициентов  $b_j$  равны

$$b_j = \sum_0^j \binom{j-k}{i-k} (-r)^{j-k} a_k, \quad 0 \leq j \leq i, \quad (\text{П2.8})$$

(остальные  $n - i$  коэффициентов остаются невычисленными).

Непосредственно проверяется, что при  $i = 1$  перед шагом 8 имеем  $b_0 = a_0$ ,  $b_1 = a_1 - ra_0$  и, таким образом, (П2.8) выполнено.

Предполагая (П2.8) верным для некоторого значения  $i$ , докажем его для  $i + 1$ . При  $j = i + 1$  имеем (после шага 5)

$$\begin{aligned} b_{i+1} &= a_{i+1} - r \sum_0^i \binom{j-k}{i-k} (-r)^{i-k} a_k = \\ &= a_{i+1} + \sum_0^i (-r)^{i+1-k} a_k = \sum_0^{i+1} (-r)^{i+1-k} a_k \end{aligned}$$

что совпадает с (П2.8) при замене  $i$  на  $i + 1$  и  $j$  на новое  $i$ .

Если же  $j \leq i$ , то после шага 5

$$\begin{aligned} b_j &= \sum_0^j \binom{j-k}{i-k} (-r)^{j-k} a_k - r \sum_0^{j-1} \binom{j-1-k}{i-k} (-r)^{j-1-k} a_k = \\ &= \sum_0^j \binom{j-k}{i+1-k} (-r)^{j-k} a_k, \end{aligned}$$

что снова соответствует (П2.8) при замене  $i$  на  $i + 1$ .

Остается заметить, что на выходе из алгоритма соотношение (П2.8) выполнено (при значении  $i = n$ ), что дает нам формулы (П2.7).

Что касается подпрограммы организации итераций, то за начальное значение степени устойчивости  $X$  в ней принимается  $a_1/(na_0)$ . Затем текущее значение  $X$  увеличивается, пока не произойдет потеря устойчивости, после которой шаг изменения величины  $X$  уменьшается вдвое и начинается уменьшение  $X$  до появления устойчивости и т. д.

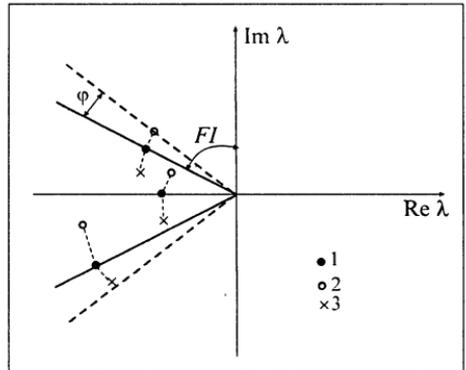
### Алгоритм нахождения запаса устойчивости по фазе

Мы нашли степень устойчивости  $X$ , как то значение сдвига аргумента вдоль действительной оси, при котором некоторый новый многочлен с действительными коэффициентами ( $D(\lambda - X)$ ) оказывается на границе устойчивости.

Аналогичным образом оказывается возможным определить и запас устойчивости по фазе (применяя вместо сдвига аргумента его поворот). А именно, запас устойчивости по фазе многочлена  $D(\lambda)$  — это то значение угла поворота  $\varphi$  (см. рис. П.2.2), при котором многочлен

$$D_\varphi(\lambda) = D(\lambda e^{i\varphi})D(\lambda e^{-i\varphi})$$

оказывается на границе устойчивости (т. е. имеет хотя бы один корень на мнимой оси).



**Рис. П.2.2.** Поворот корней для поиска  $FI$ : 1 — корни  $D(\lambda)$ ; 2 — корни  $D(\lambda e^{i\varphi})$ ; 3 — корни  $D(\lambda e^{-i\varphi})$

Найдем выражение коэффициентов многочлена  $D_\varphi$  по коэффициентам  $D(\lambda)$ . Имеем

$$\begin{aligned} D(\lambda e^{i\varphi})D(\lambda e^{-i\varphi}) &= \sum_0^n a_{j_1} e^{i(n-j_1)\varphi} \lambda^{n-j_1} \sum_0^n a_{j_2} e^{-i(n-j_2)\varphi} \lambda^{n-j_2} = \\ &= \sum_0^{2n} \left( \sum_{j_1+j_2=j} e^{i(j_2-j_1)\varphi} a_{j_1} a_{j_2} \right) \lambda^{2n-j}, \end{aligned}$$

что дает для коэффициентов  $b_j$  нового многочлена формулы

$$b_j = \sum_{j_1+j_2=j} e^{i(j_2-j_1)\varphi} a_{j_1} a_{j_2}. \quad (\text{П2.9})$$

Очевидно, правая часть соотношения (П2.9) — самосопряженное комплексное число и коэффициенты  $b_j$  действительны. Легко изменить формулы (П2.9) так, чтобы все промежуточные вычисления содержали только вещественные числа.

Поскольку при нахождении запаса устойчивости по фазе по исследуемому многочлену строится некоторый вспомогательный многочлен вдвое большей степени, то при высокой степени  $n$  многочлена рекомендуется для уменьшения погрешностей производить предварительную нормировку коэффициентов.

Проведенные расчеты показывают, что для хорошей сходимости оказывается достаточным 30–40 итераций (в отдельных случаях и 10). В рамках заданного числа итераций величина  $X$  определяется с большей точностью, нежели  $FI$ . Это легко понять, так как при вычислении  $FI$  необходимо работать с полиномом удвоенной степени по сравнению с исходным многочленом. Заметим, что время единичного расчета  $X$  и  $FI$  весьма мало. Это позволяет использовать предлагаемые программы и для параметрического анализа обсуждаемых линейных релаксационных характеристик  $X(\alpha)$  и  $FI(\alpha)$  (подобно тому, как это делалось в 1.7.1 для самого правого отличного от нуля собственного значения  $\lambda_*$ ). При организации работы программ в цикле по  $\alpha$  будут получены искомые параметрические зависимости  $X(\alpha)$  и  $FI(\alpha)$ . Более того, в отдельных случаях можно по характеристикам  $X$  и  $FI$  вычислять и  $\lambda_*$ . Однако всегда с помощью  $X$  и  $FI$  может быть построена область локализации собственных значений  $\lambda$ .

### Приложение 3. Построение параметрического портрета модели каталитического осциллятора<sup>3)</sup>

При построении и анализе моделей автоколебаний возникает ряд математических проблем. Это, прежде всего, вопросы автоматизации на основе ЭВМ поиска предельных циклов, параметрического анализа, построения фазовых портретов и бифуркационных кривых и т. д. Значительное продвижение в этом направлении сделано в работах [38, 39, 226, 256, 401–404, 408, 510] (см. также обзор [406] и монографии [509, 519]). Здесь мы на примере модельного механизма автоколебательной каталитической реакции проиллюстрируем применение общей процедуры построения параметрического портрета динамической системы, развитой в НИВЦ АН СССР [38, 401–403, 406].

<sup>3)</sup> Приложение написано совместно с А. И. Хибником на основе работы [405].

### Схема и модель

В [102] предложен следующий простой механизм автоколебательной каталитической реакции



где  $Z$  — активное место на поверхности катализатора,  $X, Y$  — адсорбированные вещества,  $(Z)$  — например, нереакционноспособная форма  $Z$  (или адсорбированного вещества). Концентрации веществ в газовой фазе предполагаются постоянными и поэтому эти вещества в (П3.1) не фигурируют. Схема (П3.1) может быть проинтерпретирована как механизм окисления  $\text{CO}$  на платине (см., например, [437]), кинетическая модель которой детально исследована в цикле работ [99, 121, 200, 438, 467], где в реальной области параметров (температур и парциальных давлений  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}$  в газовой фазе) построены области множественности стационарных состояний (ст. с.). Дополнительное рассмотрение так называемой «буферной» стадии 4) позволяет описать не только множественность ст. с., но и автоколебания [102].

Схеме (П3.1) отвечает нестационарная кинетическая модель

$$\begin{aligned}
 \dot{x} &= 2k_1z^2 - k_3xy - 2k_{-1}x^2, \\
 \dot{y} &= k_2z - k_3xy - k_{-2}y, \\
 \dot{s} &= k_4z - k_{-4}s,
 \end{aligned} \tag{П3.2}$$

где  $z = 1 - x - y - s$ ;  $x, y, s$  — концентрации промежуточных веществ  $z, x, y, (z)$  соответственно,  $k_i$  — константы скоростей соответствующих реакций, куда в качестве множителей могут входить давления веществ в газовой фазе. Заметим, что

$$\frac{\partial \dot{x}}{\partial x} + \frac{\partial \dot{y}}{\partial y} + \frac{\partial \dot{s}}{\partial s} < 0.$$

Поэтому трехмерный объем в фазовом пространстве системы уменьшается вдоль траектории. Кроме того, симплекс реакции

$$S_r = \{x, y, q \mid x, y, s \geq 0, x + y + s \leq 1\}$$

является инвариантным множеством системы (П3.2), т. е. для начальных условий  $x(0), y(0), s(0) \in S_r$  траектория системы  $x(t), y(t), s(t)$  не покидает  $S_r$  для всех  $t > 0$ . Последнее гарантирует наличие у системы (П3.2) автоколебаний (в широком смысле слова), если имеется единственное и неустойчивое ст. с. В [102, 120] показано, что единственное и неустойчивое ст. с. система (П3.2) имеет, например, при значениях параметров:

$$\begin{aligned}
 k_1 &= 2,5, \quad k_{-1} = 1, \quad k_2 = 1, \quad k_{-2} = 0,1, \\
 k_3 &= 10, \quad k_4 = 0,0675, \quad k_{-4} = 0,022.
 \end{aligned}$$

В системе (П3.2), вообще говоря, имеется 7 параметров  $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}, k_3, k_4, k_{-4}$ . Однако наиболее наглядно представление результатов на плоскости, т. е. в пространстве каких-либо двух параметров. В данном приложении приводятся результаты построения параметрического портрета системы (П3.2) в плоскости  $(k_2, k)$ ,  $k = k_{-4}/k_4$ , а также исследуются перестройки этого портрета при варьировании третьего параметра  $k_4$ . Остальные  $k_i$  фиксированы и равны указанным выше значениям. Цель исследования состоит в том, чтобы выявить структуру разбиения пространства параметров

системы (П3.2) на области, отвечающие качественно различным типам динамического поведения, указать фазовый портрет для каждой области и описать все типы бифуркаций этого портрета, происходящие на ее границах. В решении данной задачи ведущая роль принадлежит нахождению и анализу бифуркаций максимальной коразмерности, равной трем [38]. Алгоритм отыскания этих бифуркаций в пространстве параметров  $k_2, k, k_4$  будет состоять в следующем:

- 1) проведем однопараметрическое исследование ст. с. и предельных циклов и обнаружим их простейшие бифуркации при фиксированных значениях  $k_2$  и  $k_4$ ;
- 2) проведем двухпараметрическое исследование при фиксированном  $k_4$ , которое будет состоять, в основном, в построении линий, отвечающих бифуркациям коразмерности 1, и отыскании на них точек дополнительного вырождения;
- 3) построим в пространстве трех параметров  $k_2, k, k_4$  набор линий, отвечающих бифуркациям коразмерности 2, и найдем на них искомые точки бифуркаций коразмерности 3 («точки максимального вырождения»).

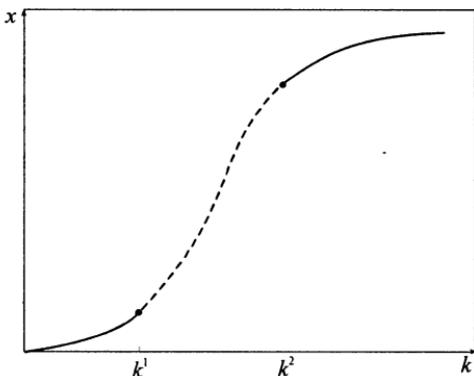
Для начала работы алгоритма необходимо найти в системе (П3.2) хотя бы одно ст. с. или предельный цикл. Интегрирование системы (решение задачи Коши) при  $k_2 = 1, k = 0,2, k_4 = 0,0675$  дает устойчивое ст. с. с координатами  $x = 0,0072, y = 0,4884, s = 0,4204$ .

### Однопараметрическое исследование

Первый шаг алгоритма — однопараметрическое исследование ст. с. и циклов с целью найти их простейшие бифуркации. Будем считать параметр  $k$  изменяемым (активным), а значения параметров  $k_2$  и  $k_4$  зафиксируем в указанных выше значениях. Изучим эволюцию найденного ст. с. при изменении  $k$ , анализируя параллельно характер его устойчивости и фиксируя точки бифуркации.

На рис. П.3.1 схематически представлен график зависимости  $x$ -координаты стационара от параметра  $k$  для построенного семейства стационаров в пространстве  $x, y, s, k$ . Найдены две точки бифуркации, связанные с переходом пары комплексно-сопряженных чисел через мнимую ось. Это бифуркации Андронова—Хопфа, приводящие к рождению предельного цикла. Однопараметрический анализ ст. с. на этом закончен; он указал нам на существование предельных циклов.

Однопараметрический анализ предельных циклов начинаем с анализа бифуркации рожденного цикла. При этом определяется, в какую сторону по параметру рождается цикл, характер его устойчивости и асимптотика цикла вблизи бифуркационного значения параметра. Вычисление показывает, что в обеих бифуркационных точках  $k = k^{(1)}$  и  $k = k^{(2)}$  ляпуновская величина, определяющая характер бифуркации, положительна, т. е. бифуркация докритическая, а родившийся цикл — неустойчивый (точнее, седловой: один мультипликатор расположен внутри единичной окружности,

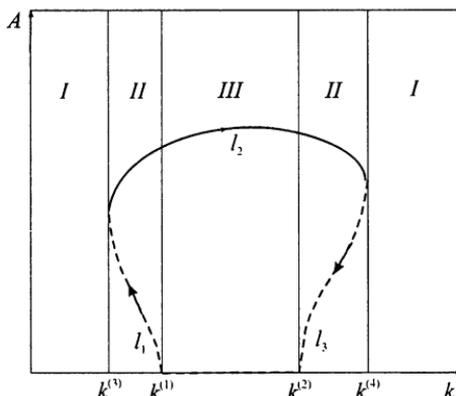


**Рис. П.3.1.** Схематическое изображение зависимости  $x$ -координаты ст. с. системы (П3.2) от параметра  $k$ . Сплошная линия отвечает устойчивому стационару; штриховая — неустойчивому

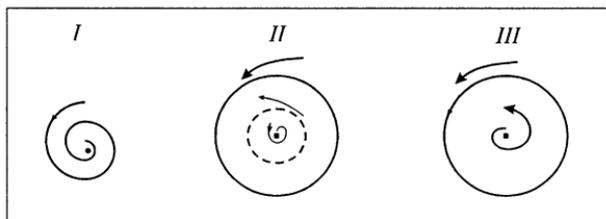
другой — вне). Далее, исходя из асимптотики, прослеживается эволюция обоих родившихся циклов. Вычисления показывают, что эти циклы принадлежат одному и тому же связному семейству циклов (рис. П.3.2); иначе говоря, начав движение по семейству циклов в одной бифуркационной точке, мы заканчиваем его во второй. При этом сначала от  $k^{(1)}$  до  $k^{(3)}$  отслеживается ветвь седловых циклов  $l_1$ , затем от  $k^{(3)}$  до  $k^{(4)}$  — ветвь устойчивых циклов  $l_2$  и далее от  $k^{(4)}$  до  $k^{(3)}$  — ветвь седловых циклов  $l_3$ .

Суммируем результаты однопараметрического анализа.

1. Прослежена непрерывная эволюция ст. с.; найдены две бифуркационные точки  $k^{(1)}$  и  $k^{(2)}$ , в которых от ст. с. ответвляется цикл; других бифуркаций ст. с. нет.
2. Построена асимптотика цикла и прослежена его непрерывная эволюция, «связывающая» две бифуркационные точки рождения (и исчезновения) цикла на ст. с. Обнаружены еще две бифуркации коразмерности 1, отвечающие слиянию пары циклов. Других бифуркаций циклов, приводящих, в частности, к рождению новых изолированных инвариантных множеств, нет.
3. Найденные бифуркационные точки разбивают диапазон изменения параметра  $k$  на пять областей (интервалов); соответствующие фазовые портреты приведены на рис. П.3.3<sup>4)</sup>.



**Рис. П.3.2.** Зависимость амплитуды предельного цикла системы (П3.2) от параметра  $k$ . Устойчивый цикл обозначен сплошной линией; неустойчивый — штриховой. При  $k_2 = 1$ ,  $k_4 = 0,0675$  имеют место следующие критические значения параметра  $k$ :  $k^{(1)} = 0,3262$ ,  $k^{(2)} = 0,3645$  — нейтральное ст. с.,  $k^{(3)} = 0,3245$ ,  $k^{(4)} = 0,3657$  — кратный цикл



**Рис. П.3.3.** Набор фазовых портретов системы (П3.2), полученных при однопараметрическом исследовании

С содержательной точки зрения непрерывный однопараметрический анализ, отправной точкой которого было найденное интегрированием устойчивое ст. с., поз-

<sup>4)</sup> Здесь и ранее мы пользуемся плоским схематическим изображением фазовых портретов системы (П3.2); в направлении, перпендикулярном плоскости чертежа, ст. с. и циклы всегда устойчивы.

волил обнаружить устойчивые колебания и установить, что механизм их рождения при потере устойчивости ст. с., а также механизм их исчезновения (при слиянии двух циклов) являются «жесткими» (малые изменения параметра вблизи критических значений приводят к «скачкообразному» переходу с одного устойчивого режима на другой). В области II (рис. П.3.2) имеются два альтернативных устойчивых режима — равновесный и колебательный; при изменении параметра  $k$  можно наблюдать гистерезисные явления, непосредственно связанные с «жесткими» бифуркациями.

### Двупараметрическое исследование

Перейдем теперь к двупараметрическому анализу, добавив к числу активных параметр  $k_2$ . На этом этапе необходимо изучить бифуркационное множество коразмерности 1, так как набор бифуркационных линий на плоскости параметров  $k_2, k$ , и найти все бифуркации коразмерности 2.

Из однопараметрического анализа известны 4 бифуркационные точки коразмерности 1. Восстановим проходящие через них бифуркационные линии. Оказывается, что таких линий две (рис. П.3.4): каждая содержит пару найденных ранее однотипных бифуркационных точек<sup>5)</sup>.

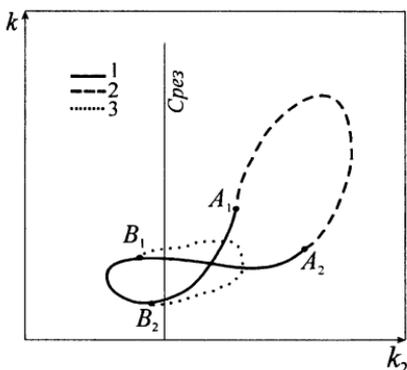
На линии нейтральности ст. с., отвечающей бифуркации рождения цикла, имеются 4 точки, где некоторые неравенства, выделяющие случаи общего положения в этой бифуркации, превращаются в равенства. По определению, это точки бифуркаций коразмерности 2. Рассмотрим их подробнее.

Точки  $A_1$  и  $A_2$  выделяются тем условием, что в них действительная часть «критических» собственных чисел обращается в нуль, т. е. в момент бифуркации имеются два нулевых собственных числа (с жордановой клеткой). Точки  $A_1$  и  $A_2$  разделяют линию нейтральности, формально определенную условием  $\lambda_1 + \lambda_2 = 0$  ( $\lambda_1, \lambda_2$  — собственные числа), на два участка (рис. П.3.4). Участок,

изображенный сплошной линией, отвечает комплексным  $\lambda_{1,2}$ , и при пересечении этого участка линии нейтральности происходит рождение (или исчезновение) предельного цикла. Штриховой участок отвечает действительным  $\lambda_{1,2}$  и, вообще говоря, бифуркационным не является, однако может содержать отдельные точки бифуркаций коразмерности 2.

Через точку  $A_1$  ( $A_2$ ) проходит линия кратности, отвечающая слиянию двух ст. с. Кроме того, точка  $A_1$  ( $A_2$ ) является концевой для линии петли сепаратрисы седла, отвечающей разрушению предельного цикла через обращение его периода в бесконечность. Таким образом, мы имеем возможность «зацепиться» еще за 4 бифуркационные линии.

В точках  $B_1$  и  $B_2$  обращается в нуль первая ляпуновская величина. В этих точках «мягкий» тип бифуркации рождения цикла сменяется на «жесткий». Точки  $B_1$  и  $B_2$  являются концевыми для линии кратных циклов.



**Рис. П.3.4.** Линия нейтральности (кривая 1–2) и линия кратных циклов (кривая 1–3)

<sup>5)</sup> Вертикальная линия на рис. П.3.4, П.3.5 указывает место, где было проведено однопараметрическое исследование.

Итак, из найденных при однопараметрическом анализе точек восстановлена линия нейтральности и линия кратных циклов (рис. П.3.4). Линия нейтральности замкнута, она содержит 4 точки бифуркаций коразмерности 2:  $A_1, A_2, B_1, B_2$ . Линия кратности циклов смыкается с линией нейтральности в точках  $B_1$  и  $B_2$ , других бифуркационных точек на ней нет.

Восстановим линии кратности, проходящие через точки  $A_1$  и  $A_2$ . Снова оказывается, что точки  $A_1$  и  $A_2$  лежат на одной линии кратности (рис. П.3.5) и на ней имеются еще пять точек бифуркаций коразмерности 2.

Точка  $E$  (точка возврата, «уголок» на линии кратности) определяется условием трехкратности стационарного состояния (в отличие от двукратности во всех остальных точках этой линии). Заметим, что внутри угла, образованного линией кратности, имеется три ст. с.; все они сливаются в точке  $E$ .

Участки  $(C_1, D_1)$  и  $(C_2, D_2)$  на линии кратности связаны с бифуркацией рождения (исчезновения) цикла через траекторию, двоякоасимптотическую к кратному ст. с. (т. е. стремящуюся к нему как при  $t \rightarrow -\infty$ , так и при  $t \rightarrow +\infty$ )<sup>6)</sup>. Из точек  $C_1, C_2, D_1, D_2$  выходят линии петли сепаратрисы седла (рис. П.3.5).

Теперь осталось восстановить линии петель сепаратрис седла. Рисунок П.3.5 показывает, что имеются три линии петель, соединяющие пары точек  $A_1 - C_2, A_2 - C_1$  и  $D_1 - D_2$ , причем первые две линии отвечают так называемым малым петлям, охватывающим одно ст. с., а третья линия — большой петле, охватывающей несколько ст. с. Все три линии пересекаются в точке  $M$ . Это точка бифуркации коразмерности 2, определяемая одномерным замыканием двух сепаратрис седла (образуется сепаратрисный контур типа восьмерки).

Связное множество бифуркационных линий на плоскости параметров  $k_2$  и  $k$ , таким образом, полностью восстановлено. При этом найдены 10 точек бифуркаций коразмерности 2. Имеется также ряд бифуркаций коразмерности «1+1», на которых мы подробно не останавливаемся. Полное разбиение плоскости параметров на области однотипного поведения достигается наложением всех найденных бифуркационных линий (рис. П.3.6). Набор соответствующих этим областям фазовых портретов (рис. П.3.7) получается из анализа бифуркаций, происходящих на линиях и в окрестности точек коразмерности 2, а также соображений непрерывности.

Следует еще раз подчеркнуть, что как однопараметрический, так и двухпараметрический анализ основан на изучении семейств инвариантных множеств в фазово-параметрическом пространстве. В последнем случае каждая бифуркационная линия получена проектированием найденного подсемейства особых инвариантных множеств (т. е. удовлетворяющих определенным условиям вырождения) на плоскость параметров. Для построения линии кратности изучалось семейство ст. с. с нулевым собственным

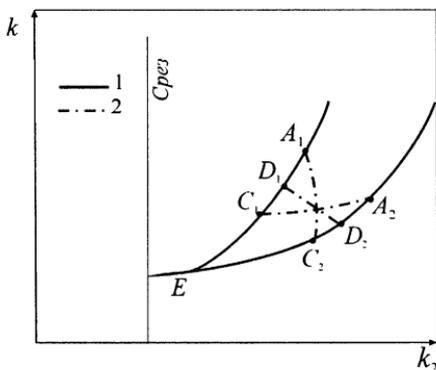
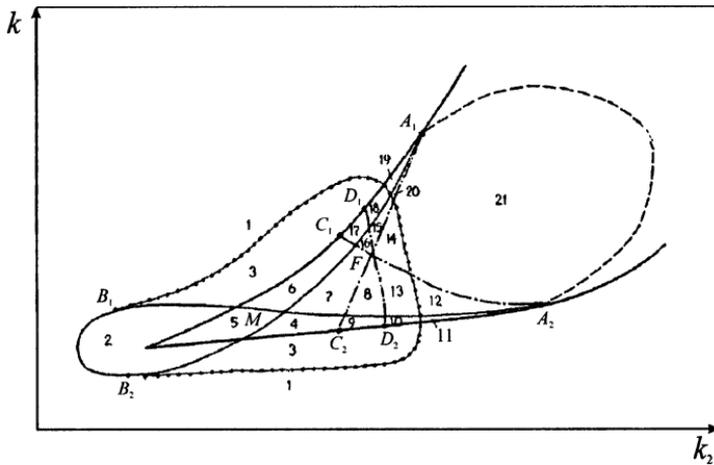


Рис. П.3.5. Линия кратности (кривая 1) и линия петель сепаратрис (кривая 2)

<sup>6)</sup> Эта бифуркация также характеризуется стремлением периода цикла к бесконечности, однако значительно более быстрым, чем в случае петли седла: в первом случае асимптотика периода корневая, во втором — логарифмическая.



**Рис. П.3.6.** Параметрический портрет системы (ПЗ.2) на плоскости параметров  $(k_2, k)$ . 1–21 — области различного динамического поведения системы. Координаты некоторых характерных точек:

	$k_2$	$k$		$k_2$	$k$
$A_1$	1,1612	0,7223	$E$	1,0064	0,3560
$A_2$	1,4176	0,9713	$F$	1,0687	0,4276
$B_1$	0,9243	0,3059	$M$	1,0628	0,42
$B_2$	0,8913	0,2325			

числом  $\lambda = 0$ , для линии нейтральности — стационары с нейтральной парой собственных чисел  $\lambda_1 + \lambda_2 = 0$  ( $\lambda_{1,2}$ , чисто мнимые или действительные), для линии кратных циклов — циклы с единичным мультипликатором  $\mu = 1$ , для линии петли сепаратрисы — седловые ст. с. с петлей сепаратрисы.

Преимущество этого подхода, как уже говорилось, состоит в том, что при переходе в фазово-параметрическое пространство исчезают многие геометрические особенности (точки возврата, самопересечения и т. п.), характерные для бифуркационных линий (рис. П.3.6). С другой стороны, изучая семейства в фазово-параметрическом пространстве, мы часто не подозреваем о существовании этих особенностей: например, точка самопересечения на линии нейтральности<sup>7)</sup> (рис. П.3.4) «замечается» лишь тогда, когда эта линия полностью изображена на плоскости параметров.

Выделим несколько наиболее важных содержательных результатов дупараметрического исследования:

- 1) найдена область множественности ст. с.;
- 2) уточнена область колебательной динамики, выяснено, что возникновение колебаний может быть как «мягким», так и «жестким»;
- 3) обнаружены несколько типов множественности устойчивых режимов: ст. с. — ст. с., ст. с. — колебания, ст. с. — ст. с. — колебания; последний случай дает яркий пример взаимодействия триггерной и автоколебательной динамики.

<sup>7)</sup> Это есть бифуркационная точка коразмерности «1+1».

### Трехпараметрическое исследование

Наша цель теперь — построить в пространстве параметров  $k_2, k, k_4$  связную сеть линий, отвечающих бифуркациям коразмерности 2, и найти на них точки бифуркации коразмерности 3. Линии будем проводить через известные точки бифуркаций коразмерности 2. Анализ найденных бифуркаций коразмерности 3 может обнаружить существование еще каких-либо бифуркационных линий коразмерности 2; эти линии также должны быть построены.

Начнем с точек  $A_1, A_2$  (рис. П.3.6). Эти точки связаны одной линией бифуркации коразмерности 2, назовем ее  $A$ -линией. На  $A$ -линии имеются 3 точки бифуркаций коразмерности 3 —  $K, N$  и  $S$ . Точки  $K$  и  $N$  отвечают дополнительному вырождению ст. с. с двумя нулевыми собственными числами — обращению в нуль коэффициентов нормальной формы. В точке  $S$  характер ст. с. не изменяется, но появляется двоякоасимптотическая к нему траектория, т. е. образуется петля сепаратрисы.

Вырождения в точках  $K$  и  $N$  можно описать более наглядно на языке плоских «срезов» трехмерного параметрического портрета, поскольку эти вырождения отвечают качественным изменениям в структуре и взаимном расположении линий кратности и нейтральности. Рассмотрим серию плоских  $(k_2, k)$ -срезов при различных значениях  $k_4$ . При уменьшении  $k_4$  имеют место следующие перестройки:

- 1) появление общей точки у линии кратности и нейтральности ( $A_{\max}$ ), расщепляющейся затем на две точки касания этих линий  $A_1$  и  $A_2$ ;
- 2) образование «уголка» на линии нейтральности ( $N$ ), приводящее далее к самопересечению этой линии;
- 3) прохождение линии нейтральности через «уголок» на линии кратности ( $K$ ), порождающее окончательную структуру, характерной чертой которой является расположение точек  $A_1$  и  $A_2$  на «разных сторонах» линии кратности.

Замечательным образом оказывается, что все другие бифуркационные линии в пространстве  $k_2, k, k_4$  связаны с точками  $K, N$  и  $S$ .  $B_1$ -линия (проходящая через точку  $B_1$ ) оканчивается в точке  $N$ .  $B_2$ -линия оканчивается в точке  $K$ .  $E$ -линия проходит через точку  $K$ .  $D$ -линия, связывающая точки  $D_1, D_2$ , и  $C$ -линия, связывающая точки  $C_1$  и  $C_2$ , проходят через точки  $K$  и  $S$ .  $F$ -линия оканчивается в точке  $S$ .

Бифуркационные диаграммы в точках  $K, N$  и  $S$  [38] указывают на еще одну бифуркацию коразмерности 2 — «нейтральность» петли сепаратрисы седла. Эта бифуркация петли определяется условием  $\lambda_1 + \lambda_2 = 0$ , где  $\lambda_{1,2}$  — действительные собственные числа в седле, и возникает на плоскости параметров при пересечении линии петли сепаратрисы седла с линией нейтральности этого же седла. В пространстве параметров данной бифуркации отвечает  $P$ -линия, которая оканчивается в точках  $K$  и  $N$  и проходит через точку  $S$ . На участке  $KS$   $P$ -линии нейтральная петля — «большая», на участке  $SN$  — «малая».

На всех найденных линиях, за исключением  $E$ -линии, диапазон изменения параметра  $k_4$  ограничен сверху. Максимальное значение достигается в некоторой внутренней точке для линий  $A, P, C, D$  и в концевой точке для линий  $B_1, B_2, F$ .

Итак, восстановлено связанное множество линий, отвечающих бифуркациям коразмерности 2 в пространстве параметров  $k_2, k, k_4$ . На этих линиях обнаружены всего три точки дополнительного вырождения —  $K, N$  и  $S$ .

Интерпретация результатов трехпараметрического исследования не столь очевидна, как в случае двух параметров, когда найденные линии естественным образом разбивают плоскость параметров на области. В данной ситуации мы будем опираться на плоские  $(k_2, k)$ -срезы параметрического портрета. Для построения серии «типичных» срезов необходимо разбить полуось  $k_4 > 0$  на интервалы так, чтобы каждому из интервалов отвечал один плоский параметрический портрет. В разбиении участвуют:

- 1) точки бифуркаций коразмерности 3;
- 2) точки экстремумов по  $k_4$  на линиях бифуркаций коразмерности 2;
- 3) точки экстремумов по  $k_4$  на бифуркационных поверхностях;
- 4) точки бифуркаций коразмерности «2 + 1» и «1 + 1 + 1».

Наиболее существенные перестройки плоского параметрического портрета происходят в случае, когда параметр  $k_4$  проходит через критические значения, отвечающие точкам первых трех типов, поскольку эти перестройки связаны с возникновением или исчезновением бифуркационных линий и точек бифуркаций коразмерности 2. Проведенный анализ позволяет указать последовательность точек первых двух типов на оси  $k_4$ :

$$S = P'_{\min} = F'_{\max}, \quad K = D_{\max} = B_{2\max} = P'_{\max}, \\ C_{\max}, \quad N = B_{1\max} = P''_{\min}, \quad P''_{\max}, \quad A_{\max}$$

(индексы  $\max$  и  $\min$  обозначают точки максимума и минимума по  $k_4$  на соответствующей линии). Точка третьего типа в системе (ПЗ.2), по-видимому, ровно одна: экстремум на поверхности нейтральных стационаров, — и она занимает на оси  $k_4$  крайнее правое положение. Точек четвертого типа, очевидно, гораздо больше, чем первых трех и их положение заранее неизвестно. Это не суть важно, поскольку соответствующие им перестройки возникают «с необходимостью» уже в процессе построения серии срезов.

Отметим, что несколько идущих подряд бифуркаций коразмерности «2 + 1» и «1 + 1 + 1» слиты здесь в одну. Удивительной, на первый взгляд, чертой данной серии плоских параметрических портретов является их постепенное усложнение при уменьшении  $k_4$ ; оно проявляется, например, в увеличении числа бифуркационных линий. Эта упорядоченность есть отражение особого расположения бифуркационных поверхностей в трехмерном пространстве параметров: диапазон изменения  $k_4$  на всех поверхностях, кроме поверхности кратных стационаров<sup>8)</sup>, ограничен сверху некоторым максимальным значением, различным для разных поверхностей. При уменьшении  $k_4$  число пересекаемых поверхностей увеличивается, что и приводит к увеличению числа бифуркационных линий на плоских портретах. Заметим, что последний, самый сложный из портретов этой серии, почти полностью охватывает все предыдущие, в том смысле, что на нем представлены почти все типичные области — 21 и 23.

Проведенное трехпараметрическое исследование является менее полным, чем одно- и двухпараметрическое. Во-первых, бифуркации коразмерности 3 изучены на сегодняшний день заметно хуже, нежели бифуркации коразмерностей 1 и 2. Поэтому нельзя быть уверенным, что не упущены какие-либо линии бифуркаций коразмерности 2 и точки бифуркаций коразмерности 3, хотя это и маловероятно. Во-вторых, многие линии бифуркаций коразмерности 2 не имеют «естественного» завершения в точках бифуркации коразмерности 3, поскольку выходят на границу  $k_4 = 0$  положительного октанта, который только и рассматривается из содержательных соображений. Заметим, что в случае двух параметров  $k_2, k$  все бифуркационные линии оказались лежащими внутри положительного квадранта.

Значительный интерес представляет рассмотрение предела  $k_4 \rightarrow 0$ . Формально можно считать, что при  $k_4 = 0$  система (ПЗ.2) имеет второй порядок, а  $s$  играет роль параметра. Это, однако, не вполне правильно, поскольку при  $k_4 \rightarrow 0$  период колебаний в системе стремится к бесконечности. Сделаем замену времени  $t' = k_4 t$ . Тогда при  $k_4 \ll 1$  появляется малый параметр при производных в первых двух уравнениях системы (ПЗ.2); колебания становятся релаксационными при относительном постоянстве периода. Систему (ПЗ.2) при  $k_4 \ll 1$  естественно, таким образом, рассматривать как

<sup>8)</sup> Уравнения, определяющие эту поверхность, не зависят от  $k_4$ .

сингулярное возмущение случая  $k_4 = 0$ . Вопрос о рождении параметрического портрета (рис. П.3.6) «целиком» в результате сингулярного возмущения является открытым.

Можно ли продолжить исследование системы (П3.2), добавив четвертый параметр и перейдя к построению линий бифуркаций коразмерности 3. Какие результаты при этом следует ожидать? Формальных ограничений к продолжению движения по коразмерностям нет. Фактические затруднения связаны с недостаточностью сведений о бифуркациях коразмерности 3, не говоря о бифуркациях коразмерности 4, которые представляют основной интерес в четырехпараметрическом исследовании. Кажется правдоподобной гипотеза о том, что в системе (П3.2) имеется всего одна бифуркация коразмерности 4 (для сравнения вспомним, что найдены 10 бифуркаций коразмерности 3). Эта бифуркация коразмерности 4 связана с нарушением обоих условий невырожденности в стационарном состоянии с двумя нулевыми собственными числами. Соответствующая точка лежит на линиях бифуркаций коразмерности 3, проходящих через точки  $K$ ,  $N$  и  $S$ .

### Обсуждение

Итак, намеченная в начале программа полностью выполнена. Трехмерное пространство параметров разбито на 23 области. Соответствующие фазовые портреты (рис. П.3.7) показывают, что одновременно могут существовать не более трех ст. с. и трех циклов. Из них устойчивыми могут быть два ст. с. и один цикл, причем реализуются все мыслимые комбинации устойчивых режимов: ст. с. — ст. с., ст. с. — цикл, ст. с. — ст. с. — цикл. Разрушение стационарного режима происходит двумя способами: через слияние ст. с. и через потерю устойчивости, которая может быть как мягкой, так и жесткой. Разрушение колебательного режима возможно в трех вариан-

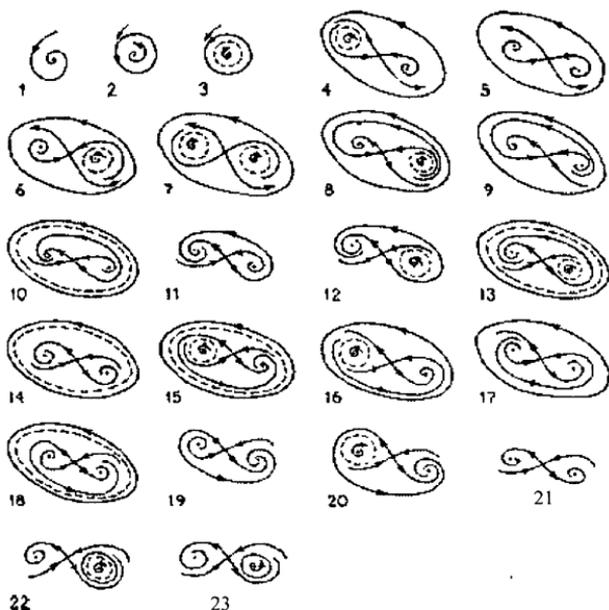


Рис. П.3.7. Набор фазовых портретов системы (П3.2).

1-23 — типы динамического поведения системы

тах: через уменьшение амплитуды колебаний нуля, через слияние двух периодических траекторий, через неограниченный рост периода колебаний при относительно постоянной амплитуде (здесь возможны два случая, резко различающихся скоростью роста периода вблизи критического значения параметра). В некотором смысле основными механизмами рождения и разрушения колебаний являются, соответственно, жесткая потеря устойчивости ст. с. и слияние устойчивого и неустойчивого периодических движений.

Следует отметить, что все перечисленные выше бифуркации могут быть реализованы в системах второго порядка. Имеется много примеров динамических систем на плоскости, в которых не только отдельные бифуркации, но и весь набор фазовых и периодических портретов весьма близок к рассмотренному нами. Трехмерность фазового пространства рассматриваемой системы позволяет ожидать и чисто «трехмерных» бифуркаций, например, удвоение периода колебаний, приводящее при накоплении удвоений к развитию квазистохастичности. Однако проведенное исследование подобных бифуркаций не обнаружило.

Динамика системы (П3.2) в значительной мере определяется скоростями реакций «буферной» стадии. При больших скоростях в «буферной» стадии быстро достигается равновесие («квазистационарное состояние»), и дальнейшая динамика процесса описывается первыми двумя уравнениями (П3.2). Это означает, что при больших  $k_4$ ,  $k_{-4}$  автоколебания невозможны и система (П3.2) обладает лишь триггерными свойствами. В случае малых скоростей наоборот первые два уравнения (П3.2) обеспечивают «быстрое» достижение «квазистационарного состояния», а «медленное» движение происходит в силу третьего уравнения. Неединственность «квазистационарного состояния» приводит к чередованию участков «быстрого» и «медленного» движения, т. е. к релаксационным колебаниям.

Проведенное исследование добавляет к этой априорной картине ряд существенных деталей. «Большие» скорости начинаются с  $k_4^* \approx 0,18$ ; при  $k_4 > k_4^*$  параметрический портрет не зависит от  $k_4$  и содержит лишь линию слияния ст. с. «Малым» скоростям отвечает диапазон  $k_4 < k_4^{**}$ , характеризуемый параметрическим портретом, который в существенных чертах также не зависит от  $k_4$ . Здесь мы имеем автоколебания, нетривиальную множественность устойчивых режимов (например, ст. с. — ст. с. — автоколебания), сложную структуру областей притяжения и переходных процессов. Кроме того, в данном диапазоне система демонстрирует развитые бифуркационные возможности, в частности, мягкий и жесткий механизмы рождения и разрушения стационарных и автоколебательных режимов. При переходе от «больших» скоростей к «малым» все основные перестройки динамики системы, приводящие к ее заметному усложнению, происходят в диапазоне  $[k_4^{**}, k_4^*]$ . Этот диапазон оказывается весьма узким —  $\approx 10^{-2}$ , так что «большие» и «малые» скорости различаются скорее не по величине, а по характерной параметрической структуре. Подчеркнем, что все ключевые моменты перестройки параметрической структуры в диапазоне  $[k_4^{**}, k_4^*]$  связаны с бифуркациями высоких коразмерностей ст. с.

На приведенных нами рисунках, в силу их схематичности, недостаточно отражен тот факт, что области сложного поведения в системе (П3.2) имеют характерную вытянутую форму и являются весьма узкими. Так область автоколебаний (рис. П.3.6) имеет ширину  $\sim 5 \cdot 10^{-2}$  при длине  $\sim 1$ . Еще на один порядок уже область, где устойчивые колебания сосуществуют с устойчивыми ст. с. (одними или двумя). Вообще зона сложного поведения является скорее правилом, чем исключением, что подтверждается большим числом примеров. Это обстоятельство следует учитывать при проведении экспериментальных исследований, имеющих целью обнаружение сложной, в частности колебательной динамики в химических системах. Математическое

объяснение узких зон связано со специальной структурой бифуркаций высоких коразмерностей. Заметим, что предложенный алгоритм позволяет обнаруживать области сложного поведения вне зависимости от их размеров и в некотором смысле специально нацелен на обнаружение таких областей, поскольку они всегда имеют место вблизи бифуркаций высоких коразмерностей. В любом случае проведение достаточно полного исследования модели позволяет дать необходимые «подсказки» для эксперимента, т. е. указать, где следует искать те или иные режимы.

При экспериментальной проверке модели (П3.2) следует иметь в виду неоднозначность результата некоторых динамических и параметрических воздействий на систему. Так, при переходе из области 8 в область 9 (рис. П.3.6) правое ст. с. жестко теряет устойчивость, и система переходит либо в другое ст. с., либо возникают автоколебания. Такого рода неоднозначность поведения системы, приводящая к установлению одного из нескольких альтернативных динамических режимов, называется динамической неопределенностью [418]. Чувствительность переходного процесса к малым неконтролируемым флуктуациям приведет к реальной ситуации к тому, что результаты серии идентичных экспериментов будут обладать вероятностными свойствами.

Динамическая неопределенность имеет место также при переходе из области 16 в область 17 и при переходе из области 14 в область 21, причем в последнем случае жесткий срыв автоколебаний приводит к стабилизации системы в одном или двух устойчивых ст. с.

Таким образом, приведенный параметрический анализ показывает большое разнообразие динамического поведения относительно простой кинетической модели (П3.2). На плоскости двух параметров  $(k_2, k)$  построены линии локальных и нелокальных бифуркаций и изучена перестройка этого параметрического портрета при варьировании третьего параметра  $k_4$ . Всего обнаружено 23 типа фазового портрета исходной системы.

Мы здесь не касались вычислительной стороны проблемы. Она заслуживает отдельного рассмотрения. Основное внимание было уделено методике построения параметрического портрета. Были выделены узловые моменты при одно-, двух- и трехпараметрическом анализе. Нахождение характерных точек бифуркаций высокой коразмерности позволяет численно строить бифуркационные линии, разделяющие на плоскости области с разными типами фазового портрета исходной динамической системы.

Развитие описанного подхода на более сложные системы позволяет получить инструмент детального (хотя, может быть, и не исчерпывающего) параметрического анализа кинетических моделей конкретных химических реакций.

## Приложение 4. Параметрический анализ решений систем нелинейных уравнений

При моделировании критических явлений важной составной частью исследований является параметрический анализ используемых нелинейных моделей. Созданию соответствующего программного и математического обеспечения посвящены работы [39, 403, 408, 510] (см. также [406, 509]). В данном разделе, следуя [510], мы дадим описание достаточно простого алгоритма построения зависимости от параметра решения системы  $n$  нелинейных уравнений. Некоторые программы, реализующие метод продолжения по параметру, можно найти, например, в [392, 408, 510]. Другие с большими возможностями алгоритмические и программные средства развиты в НИВЦ АН СССР [39, 406].



Уравнение (П4.4) тогда будет разрешено относительно неизвестных

$$\frac{dx_1}{dt}, \dots, \frac{dx_{k-1}}{dt}, \frac{dx_{k+1}}{dt}, \dots, \frac{dx_{n+1}}{dt},$$

зависящих от  $dx_k/dt$ :

$$\frac{dx_i}{dt} = \beta_i \frac{dx_k}{dt}, \quad i = 1, \dots, k-1, k+1, \dots, n+1. \quad (\text{П4.9})$$

Подстановкой (П4.9) в (П4.5) мы получаем

$$\left(\frac{dx_k}{dt}\right)^2 = \left(1 + \sum_{i=1, i \neq k}^{n+1} \beta_i^2\right)^{-1} \quad (\text{П4.10})$$

Знак  $dx_k/dt$  задается ориентацией параметра  $t$  вдоль кривой. Тогда все производные определяются из (П4.2).

Для интегрирования дифференциальных уравнений (П4.2) и (П4.10) может быть использован любой точный многошаговый метод. Из-за ошибок интегрирования происходит отклонение вычисленного решения от точного  $x(t)$ . Поэтому, чтобы улучшить вычисленное решение, для переменных  $x = (x_1, \dots, x_{k-1}, x_{k+1}, \dots, x_{n+1})$  применяется метод Ньютона:

$$x'_{\text{нов}} - x'_{\text{стар}} = -J_k^{-1} f.$$

Высокая точность численного интегрирования понижает затраты времени из-за небольшого числа ньютоновских итераций.

Многочисленные примеры применения и модификации метода продолжения по параметру можно найти в [110, 111, 250, 392, 408].

## Приложение 5. Имитационное моделирование процессов на поверхности катализатора

Изложение данного раздела следует работам [91, 158], которые были одними из первых, где использовался метод Монте-Карло для имитационного моделирования процессов на активной поверхности. В дальнейшем этот подход стал весьма популярным. Сейчас даже трудно дать сколько-нибудь полный обзор работ в указанном направлении. Для примера сошлемся лишь на публикацию В. П. Жданова (Surf. Sci. Report. 2002. Vol. 45. P. 231–326).

В главе 3 исследовались макрокластеры на поверхности катализатора, индуцированные диффузией. В качестве переменных состояний использовались макровеличины (степени покрытия и концентрации, осредненные по большим ансамблям частиц). Однако с развитием тонкого физического эксперимента [57, 71, 182, 276, 348, 469] все более насущной становится задача моделирования возникновения и развития микроструктур адсорбированных веществ на поверхности катализатора в ходе реакции. Попытки дать теоретическое описание этих процессов (записать кинетическое уравнение, замкнув с приемлемой точностью цепочку уравнений Боголюбова) пока не привели к существенным результатам. На сегодняшний день кажется естественным, не оставляя надежды на успех кинетического описания, прибегнуть к прямому имитационному моделированию процессов на поверхности. На микроуровне они уже несут случайный характер. Некоторые результаты в этом направлении получены в [89, 90, 158, 296]. Здесь мы кратко изложим предлагаемый нами подход [89–91, 158]. При этом выделим процессы адсорбции—десорбции, диффузии и реакции на поверхности катализатора.

### Процессы адсорбции—десорбции

Рассматривается двумерная квадратная кристаллическая решетка. Узлы этой решетки в дальнейшем именуется местами. На каждом месте может находиться одно из заданной совокупности веществ. Под веществами при этом могут пониматься как химические вещества, элементы, радикалы и т. п., так и локализованные возбужденные состояния кристаллической решетки катализатора. Состояние места определяется указанием, какое именно вещество занимает это место.

Состояния мест могут изменяться в результате актов реакций. При этом, в зависимости от числа мест, изменяющих свое состояние в результате одного акта, реакции разделяются на унарные, бинарные и т. д. Так, к унарным реакциям можно отнести, очевидно, мономолекулярную адсорбцию или десорбцию, реакцию изомеризации, рождение или уничтожение возбуждения и т. п. Важнейшим примером бинарных реакций является диффузия по поверхности катализатора и реакции соединения с переходом в газовую фазу.

Вероятности осуществления реакции за заданный интервал времени зависят от совокупности всех мест ближайшего окружения, участвующих в реакции. Сам вид этой зависимости может быть произвольным.

Моделирование может быть осуществлено на ЭВМ, где в двумерном массиве, элементам которого соответствуют места на решетке, записываются коды веществ, занимающие соответствующие места. Для каждого места определяются вероятности всех возможных реакций, затем с помощью датчика случайных чисел генерируется случайное событие (произошла или нет реакция и какая именно) и производится соответствующая смена состояний мест. Результатом моделирования является картина расположения веществ на поверхности, он может быть интерпретирован при дальнейшем анализе (определение степеней покрытия различными веществами, скоростей различных реакций, характерных структур на поверхности и т. п.).

Нами проведены расчеты для простейшей модели описанного вида. Именно, изучались унарные реакции адсорбции и десорбции одного вещества на квадратной решетке, а также изотопный обмен. Учитывалось влияние на вероятности реакций 3

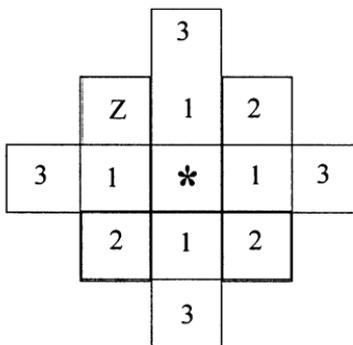


Рис. П.5.1. Три уровня окружения места \*

ближайших уровней (мест, отстоящих от данного места на расстоянии 1,  $\sqrt{2}$ , 2 постоянной решетки — см. рис. П.5.1). Таким образом предполагалось, что на каждое место влияют состояния окружения из 12 ближайших мест. Таких состояний, с учетом симметрий квадрата 618. Для задания 1 236 различных вероятностей реакций (618 для адсорбции и столько же для десорбции) использовалась следующая схема. Для частицы, находящейся в  $i$ -ом уровне окружения, определяется ее вклад в энергию связи рассматриваемого места, для чего константа  $E_i$  умножается при наличии частиц с номерами, меньшими  $i$ , на соответствующие коэффициенты экранировки. Таких коэффициентов экранировки II уровня два (они соответствуют частицам из I уровня, отстоящих от экранируемого места на 1 и  $\sqrt{5}$  постоянной решетки), для III уровня — три со стороны I уровня (соответствующие места находятся на расстоянии 1,  $\sqrt{5}$  и 3) и два коэффициента со стороны II уровня (места на расстоянии 2 и  $\sqrt{10}$  от экранируемого места). Полученные вклады суммируются и берется экспонента этой суммы. Экспонента умножается на коэффициент  $K$ , независимый от состояния

окружения. То есть искомая вероятность может быть выражена формулой

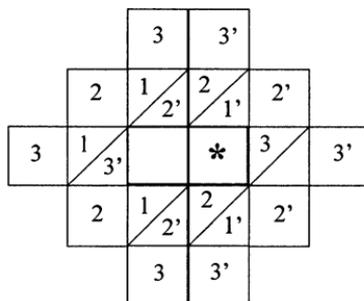
$$p = K \exp \left\{ \sum_i \prod_{\alpha} \lambda_{j\alpha}^{(i)} \frac{E_i}{RT} \right\}, \quad (П5.1)$$

где  $i, j$  — номера уровней,  $\alpha$  — номер места в уровне,  $E_i$  — энергия связи  $i$ -го уровня,  $\lambda_{j\alpha}^{(i)}$  — коэффициент экранировки  $i$ -го уровня  $\alpha$ -м местом  $j$ -го уровня. Суммирование и перемножение ведется только по тем местам, на которых имеются частицы.

В идеальной ситуации, когда все  $E_i = 0$ , как показывают расчеты, равновесная степень заполнения может существенно отличаться от аналогичной величины с учетом неидеальности поверхности катализатора, отвечающей даже незначительным энергиям связи  $E_i$ . Отметим в зависимости реальной равновесной степени заполнения от давления  $P$  наличие полого участка, который отвечает наличию на поверхности устойчивых структур  $C2 \times 2$ .

### Сорбция и диффузия

Здесь метод имитационного моделирования развит для процессов диффузии адсорбированных веществ на поверхности катализатора [90, 91]. Процесс сорбции в нашей постановке представляет собой унарную реакцию (состояние меняется лишь у одного места). Диффузия является бинарной реакцией — при переходе адсорбированной частицы с занятого места на свободное меняется состояние двух мест. В этом случае в отличие от [158] необходимо учитывать окружение обоих мест — занятого и свободного. Соответствующая нумерация дана на рис. П.5.2, где знаком  $\times$  обозначено занятое место. Для некоторых мест принята двойная нумерация. Индекс со штрихом соответствует нумерации уровней окружения относительно занятого места.



**Рис. П.5.2.** Три уровня окружения свободного и занятого \* мест. Штрихованные номера отвечают занятому месту

Это позволяет упростить запись формулы вычисления вероятности элементарной реакции. Эта вероятность  $p$  в общем виде записывается следующим образом

$$p^r = k^r \exp \left\{ -\frac{E_0^r}{RT} \right\} \exp \left\{ -\frac{E^r}{RT} \right\}, \quad (П5.2)$$

где  $r$  — номер реакции;  $k^r$  — константа, зависящая лишь от единицы измерения скорости элементарной реакции (например, для процесса адсорбции она пропорциональна давлению в газовой фазе);  $E_0^r$  — константа, не зависящая от окружения, а только от свойств поверхности (энергия связи с подложкой);  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура;  $E^r$  — вклад в энергию активации реакции ( $E_0^r + E^r$ ), определяемый взаимодействием частиц окружения. Например, для процесса сорбции аналогично (П5.1)

$$E^s = \sum_{\alpha, i} E_i^s \prod_{\beta, j} \lambda_{(\alpha, i)(\beta, j)}^s, \quad (П5.3)$$

где  $s$  — индекс адсорбции,  $E_i^s$  — энергия связи частиц  $i$ -го уровня окружения,  $\lambda_{(\alpha, i)(\beta, j)}^s$  — коэффициенты экранировки частицы с номером  $\alpha$   $i$ -го уровня частицей  $\beta$

из уровня  $j$ . В (П5.2) суммирование и произведение берутся по занятым местам. Энергия активации диффузии  $E^f$  вычисляется аналогично (П5.2):

$$E^f = \sum_{\alpha, i} E_i^f \prod_{\beta, j} \lambda_{(\alpha, i)(\beta, j)}^f + \sum_{\alpha', i'} E_{i'}^f \prod_{\beta', j'} \lambda_{(\alpha', i')(\beta', j')}^f, \quad (\text{П5.4})$$

где штрихованные индексы соответствуют нумерации относительно занятого места, а нештрихованные — свободного.

Таким образом, вероятности трех рассмотренных актов (адсорбции, десорбции, диффузии) определяются совокупностью 99 независимых констант: температура ( $T$ ), 3 предэкспоненты ( $k$ ), 3 энергии связи с подложкой ( $E_0$ ), 12 вкладов в энергию связи уровней окружения ( $E_i$ ) и 80 коэффициентов влияния ( $\lambda$ ). Работа модели заключается в выполнении следующих действий:

- 1) генерация случайного места на моделируемом участке поверхности;
- 2) определение вероятностей  $p^r$  трех возможных реакций на этом месте: сорбции («ад», если место пустое, «де», если — занятое) и двух реакций диффузии — по горизонтали и вертикали;
- 3) выбор одной из трех возможных реакций с частотами, соответствующими их вероятностям;
- 4) схема состояния места и, если произошла диффузия, его соседа.

Результатом работы модели после  $N$  таких шагов является картина распределения частиц по местам решетки и количество элементарных актов различных реакций, произошедших за это время.

Для изучения процессов образования и разрушения различных структур на поверхности в программе, реализующей описанный подход, предусмотрены следующие возможности:

- 1) возможность задать в прямоугольном поле, начиная с некоторого места, периодическую структуру, не меняя состояния остальных мест;
- 2) возможность на текущем этапе работы помечать адсорбируемые частицы (все или определенную часть их) и отдельно рассматривать картины распределения помеченных частиц (в частности, это позволяет моделировать эксперименты по изотопному обмену [158]).

При изучении процесса диффузии можно выделить две независимых характеристики, на которые оказывает влияние величина энергетического вклада от частицы, находящейся в данном уровне окружения:

- 1) ускоряет или замедляет диффузию эта частица, т. е. величина вклада  $E_i^f < 0$  или  $> 0$ ;
- 2) способствует или препятствует этот вклад образованию структуры, в которой имеется на данном месте окружения центральной частицы.

Например, вклад, ускоряющий диффузию, способствует образованию структуры, если он относится к тому месту центральной пары, где присутствует частица, и препятствует ее образованию, если он относится к пустому месту. В случае же замедляющего вклада — наоборот. Так как эти две характеристики (ускорение процесса диффузии и устойчивости структуры) относительно независимы, то мы имеем четыре основных типа влияния — отталкивание или притяжение ближайшего соседа заполненным или свободным местом центральной пары. Этим типам можно дать условные наименования: «не подходи», «иди прочь», «не уходи», «иди сюда». Формально их обозначим таким образом: например, для частиц первого уровня возможны комбинации:

- + + (1) — не уходи, иди сюда,
- + - (1) — не уходи, не подходи,
- + (1) — иди прочь, иди сюда,
- - (1) — иди прочь, не подходи,

где в скобках указан уровень окружения, а знаки “+” и “-” означают притяжение и отталкивание (первый знак относится к заполненному месту, второй — к свободно-му). Заметим, что при конкретном моделировании важно учитывать не только знаки эффектов влияния, но и их величину.

Представляет интерес попарное сравнение процесса диффузии в случаях с одинаковым типом устойчивости структур, т. е.  $-0(1)$  с  $0-(1)$  и  $+0(1)$  с  $0+(1)$ , где 0 означает отсутствие влияния. В иллюстрирующих расчетах мы рассматривали влияние вклада первого уровня на структуру  $P1 \times 1$ , т. е. полное заполнение. Вклады типов  $-0(1)$  и  $0-(1)$  определяют неустойчивую структуру. Для их сравнения вначале численного эксперимента задавать картинку  $25 \times 25$  с пятном полного заполнения в центре размером  $5 \times 5$ , что определяет среднее покрытие 0,2. В качестве сравниваемых характеристик брались:

- 1) скорость диффузии (число актов диффузии на одно место за 1 шаг);
- 2) максимальный размер кластера (под кластером здесь и ниже понимается такая совокупность частиц, что от любой частицы к любой другой можно пройти, двигаясь вдоль направляющих векторов решетки, без прохождения пустых мест);
- 3) количество соседней второго уровня. Как и ожидалось, процесс расплывания центрального пятна в начале идет медленнее в случае  $0-(1)$ . Интересно, что в случае  $-0(1)$  на начальной стадии расплывания образуется ярко выраженная структура  $C2 \times 2$ , чего нет в случае  $0-(1)$ .

Для сравнения влияний  $0+(1)$  и  $+0(1)$  («иди сюда» и «не уходи») задавалась квадратная решетка со средней степенью заполнения 0,2 с максимальным разрежением. Как и ранее, сравнивались те же 4 величины. Очевидно и здесь существенное различие в процессах перехода к стационарному состоянию. В дополнение к рассмотренным характеристикам для случая  $0-(1)$  и  $-0(1)$  можно сравнивать число частиц в центральном квадрате, а для случая  $0+(1)$  и  $+0(1)$  сравнивать число кластеров.

Таким образом, проведенные численные эксперименты показывают существенную зависимость характера и скорости приближения к равновесному состоянию от типа влияния окружения на элементарный акт диффузии. Очевидно, предложенный подход может быть распространен и на анализ процесса диффузии и образования структур, определяемых вторым и третьим уровнями окружения ( $C2 \times 2$ ,  $P2 \times 2$ ). Кроме того, могут быть изучены ситуации смешанного типа. Описанная и реализованная на ЭВМ модель может быть использована и для моделирования произвольных бинарных реакций типа  $X \rightleftharpoons Y$ .

## Приложение 6. Об интервальном анализе уравнений химической кинетики<sup>9)</sup>

Уравнения химической кинетики представляют собой системы обыкновенных дифференциальных уравнений, вообще говоря, с параметрами:

$$\frac{dx}{dt} = f(x, k), \quad x(0) = x^0, \quad t \in (0, t_k), \quad (\text{Пб.1})$$

<sup>9)</sup> Данный раздел написан совместно с Б. С. Добронцом.

где  $x, x^0$  — векторы текущих и начальных концентраций реагентов,  $f$  — вектор-функция кинетических зависимостей, которые строятся в соответствии с принятым механизмом химических превращений,  $k$  — вектор параметров, в качестве которых могут выступать, например, константы скорости элементарных реакций. Как правило, константы  $k$  задаются приближенно и в достаточно широких интервалах измерения. Естественным образом возникает задача построения двухсторонних оценок решения  $x(t)$  системы (Пб.1) при варьировании  $k$  в некоторых наперед заданных интервалах. Одной из особенностей уравнений химической кинетики является их «жесткость», что предъявляет повышенные требования к используемым алгоритмам и программа численного интегрирования таких систем и затрудняет применение стандартных методов анализа чувствительности [181]. В данном разделе кратко описан один двусторонний метод [97, 193], основанный на апостериорной оценке погрешности сглаженного разностного решения исходной задачи (Пб.1). Причем начальные данные и правые части системы могут быть также заданы как интервальные.

Пусть  $f_i$  являются представителями некоторых интервальных функций  $f_i(x, k) \in f_i^I(x, k)$ ,  $i = 1, \dots, n$ , так же как и начальные условия  $x_i^0 \in x_i^{0I}$ ,  $i = 1, \dots, n$ , и параметры  $k \in k^I$ , где  $x_i^{0I} = [\underline{x}_i^0, \bar{x}_i^0]$ ,  $k_i^I = [\underline{k}_i, \bar{k}_i]$ , — интервальные числа. Для построения двухстороннего решения задачи с интервальными данными сначала приближенно решим задачу (Пб.1) для конкретных представителей  $f_i, x_i^0, k$ , т.е. на разностной сетке

$$\omega_h = \{0 = t_0 < t_1 < \dots < t_N = t_k, N - \text{целое}\} \quad (\text{Пб.2})$$

с помощью одного из методов численного интегрирования систем обыкновенных дифференциальных уравнений (см., например, Приложение 7) получим приближенное решение  $x_i^h(t)$ ,  $t \in \omega_h$ . Проведем через точки  $x_i^h(t)$ ,  $t \in \omega_h$ , сплайны  $S_i$ . Они могут быть как обычными кубическими, так и специальными, например, типа экспонент в узких погранслоях. Далее рассмотрим две вспомогательные задачи

$$\frac{du}{dt} = Wu + \omega, \quad t \in (0, t_k), \quad u(0) = 0, \quad (\text{Пб.3})$$

и

$$\frac{dv}{dt} = Wv, \quad t \in (0, t_k), \quad v(0) = z, \quad (\text{Пб.4})$$

где векторы  $\omega$  и  $z$  имеют компоненты  $\omega_i = 1$  и  $z_i = (\bar{x}_i^0 - \underline{x}_i^0)/2$ . Матрица  $W$  составлена из элементов

$$\begin{aligned} W_{ii} &= \frac{\partial f_i}{\partial x_i}(S, k), \quad i = 1, 2, \dots, n, \\ W_{ij} &= \left| \frac{\partial f_i}{\partial x_j}(S, k) \right|, \quad i \neq j, \quad i, j = 1, 2, \dots, n, \\ S &= (S_1, S_2, \dots, S_n). \end{aligned}$$

Так же как и раньше, численно решим задачи (Пб.3) и (Пб.4) на сетке (Пб.2), затем построим сплайны  $S_i^{(1)}$ ,  $S_i^{(2)}$ , аппроксимирующие полученные решения  $u_i^h$ ,  $v_i^h$ .

Искомое двустороннее решение может быть представлено в виде

$$x_i^I = S_i + [-1, 1]S_i^{(2)} + \alpha^I S_i^{(1)}, \quad (\text{Пб.5})$$

где  $\alpha^I = [-\alpha, \alpha]$  — некоторая интервальная константа. Величина может быть выбрана такой, чтобы обеспечить необходимые двусторонние оценки точного решения (Пб.1).

Двустороннее решение (П6.5) можно уточнять, организовав специальным образом итерационный процесс уменьшения  $\alpha$ . С уменьшением  $\alpha$  двустороннее решение (П6.5) будет иметь меньшую ширину. Математические доказательства и описание процесса уточнения  $\alpha$  мы здесь не приводим, а отсылаем читателя к [193].

Численные примеры показывают [97], что ширина двустороннего решения существенно переменна. Сначала идет его расширение, а затем при выходе точного решения на стационарное значение — сужение. При этом данный эффект может быть в различной степени заметным для различных компонент решения. Наиболее чувствительна динамика системы, нежели ее стационарные состояния.

Изложенная схема получения двусторонних решений уравнений химической кинетики реализована на PL/I ОС ЕС. В программу заложена возможность использования специальных нелинейных сплайнов, что позволяет работать и с жесткими системами. Общая схема построения двусторонних решений может быть распространена и на уравнения с частными производными.

Описанный подход может быть применен также для оценки точности численного решения задачи Коши (прямой кинетической задачи). Известно, что численное решение большинства задач содержит ошибку. Обычно бывает известно асимптотическое поведение этой ошибки, связанное, например, с шагом сетки. Однако существуют случаи, когда необходимо знать саму величину этой ошибки.

Рассмотрим задачу Коши для системы обыкновенных дифференциальных уравнений

$$y'_x = f(x, y), \quad x \in (0, l), \tag{П6.6}$$

$$y(0) = y^0. \tag{П6.7}$$

Введем разностную сетку

$$\omega_h = \{x_i = ih, i = 0, 1, \dots, N\},$$

где  $N \geq 1$  — целое,  $h > 0$ . Найдем численно решение  $u_i^h$  в узлах  $x_i \in \omega_h$ , например, методом Рунге—Кутты четвертого порядка. Пусть  $\varepsilon_i = u(x_i) - u_i^h$  ошибка в узле. Тогда имеет место представление

$$u(x_i) = u_i^h + h^4 \eta(x_i) + h^5 \eta_1(x_i), \tag{П6.8}$$

где  $\eta, \eta_1$  ограниченные функции, не зависящие от  $h$ .

Решим задачу (П6.6), (П6.7) при шагах сетки  $h = h_0, 2h_0$ . Тогда можно, используя (П6.8), найти приближенное значение функции  $\eta$ :

$$\eta(x_i) = \frac{u^h(x_i) - u^{2h}(x_i)}{15h^4},$$

и тем самым оценить величину ошибки  $\varepsilon_i$ . Этот прием известен в литературе как правило Рунге. Он хотя и довольно грубый, но позволяет в некоторых случаях оценить порядок ошибки.

Одним из первых методов получения двусторонних оценок решений задачи Коши является метод С. А. Чаплыгина [193]. Сущность его заключается в следующем. Пусть известны функции  $u, v$  такие, что

$$u(x) \leq y(x) \leq v(x), \quad x \in (0, l).$$

Тогда с использованием  $u, v$  строятся специальные линейные уравнения

$$u'_1 = au + a_0, \quad v'_1 = bv + b_0.$$

Причем для  $u_1, v_1$  выполнено следующее неравенство

$$u(x) \leq u_1(x) \leq y(x) \leq v_1(x) \leq v(x),$$

т. е. функции  $u_1, v_1$  дают более точную двустороннюю оценку. На основе этого подхода были построены двусторонние решения ряда задач [192, 260]. Однако метод Чаплыгина непосредственно не распространяется на произвольные системы обыкновенных дифференциальных уравнений.

Для систем обыкновенных дифференциальных уравнений методы получения оценок ошибок были получены С. М. Лозинским [193]. Предположим, что  $S_i(x)$  — приближенные решения задачи (П6.6), (П6.7), тогда  $\varepsilon_i = S_i - y_i$  — погрешности приближенного решения, далее  $\varphi_i(x) = S'_i(x) - f_i(x, S)$ ,  $i = 1, \dots, n$ , — невязки приближенного решения. Можно оценить погрешности  $\varepsilon_i$  приближенных решений  $S$  через невязки  $\varphi_i$ . Допустим, что известны следующие функции

$$f_{ii} \geq \frac{\partial f_i}{\partial y_i}(x, y), \quad i = 1, \dots, n,$$

$$f_{ij} \geq \left| \frac{\partial f_i}{\partial y_j}(x, y) \right|, \quad i, j = 1, \dots, n, \quad i \neq j,$$

где  $y$  — точное решение задачи (П6.6), (П6.7).

Составим систему линейных дифференциальных уравнений

$$z' = Fz + |\varphi|, \quad x \in (0, l), \quad (\text{П6.9})$$

$$z(0) = |S(0) - y^0|, \quad (\text{П6.10})$$

где  $F$  матрица с элементами  $f_{ij}$ ,  $i, j = 1, \dots, n$ . Тогда решение  $z_i$  системы (П6.9), (П6.10) мажорирует ошибку  $\varepsilon_i$ :

$$z_i \geq |\varepsilon_i|, \quad x \in (0, l).$$

Более тонкие оценки для решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений получены в работе [193]. Двусторонние методы, представленные в [193], основаны на построении численных методов, которые зависят от некоторых параметров. При определенных значениях этих параметров остаточные члены при численном интегрировании имеют разные знаки. Следовательно, построенные численные решения могут служить границами для двустороннего решения. Однако эти методы являются двусторонними только при предположении о малости шагов интегрирования. Свободными от этих недостатков являются методы, разрабатываемые в рамках интервального анализа. Наиболее простая реализация интервальных методов описана в [193]. Сущность этого метода заключается в следующем. Разложим решение исходной задачи в отрезок Тейлора. Воспользуемся для этого уравнением (П6.6), (П6.7):

$$y(x+h) = y(x) + f(x, y)h + \frac{d}{dx}f(x, y)\frac{h^2}{2} + \frac{d^2}{dx^2}f(x, y)\frac{h^3}{6} + \dots$$

Таким образом, если известен интервал  $[y(x), \bar{y}(x)] \ni y(x)$ , то, используя интервальное расширение функций  $d^n f(x, y(x))/dx^n$ , можно построить интервальное решение исходной задачи. Преимущества интервальных методов заключается в том, что они учитывают все ошибки. К недостаткам следует отнести достаточную трудоемкость при построении функций  $d^n f(x, y(x))/dx^n$  и нахождении их интервальных расширений, так как эти функции надо знать аналитически, это существенно ограничивает сферу применения интервальных методов. Интервальные методы решения задачи Коши получили дальнейшее развитие в работах [285, 386]. Эти методы основаны на оценках остаточных членов формул численного интегрирования Адамса, Рунге—Кутта и т. п. В настоящее время разработан пакет «ИНАН-1» для решения систем обыкновенных дифференциальных уравнений [193].

## Приложение 7. Методы численного интегрирования систем жестких уравнений химической кинетики<sup>10)</sup>

Уравнения химической кинетики в простейшем случае представляют собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений [167, 169, 436, 437]

$$\frac{dc}{dt} = f(c), \quad c(0) = c^0, \quad t \in [0, t_k], \quad (\text{П7.1})$$

где  $c$  — вектор концентраций реагентов,  $f(c)$  — вектор правых частей уравнений, которые строятся в соответствии с заданным механизмом превращений и условиями обмена системы с окружением. Для неизотермичных условий система (П7.1) должна быть дополнена уравнением теплового баланса. Для конкретных реакций (П7.1), как правило, является системой большого числа жестких уравнений. В данном разделе мы дадим краткое изложение специальных методов численного интегрирования таких систем обыкновенных дифференциальных уравнений. По-видимому, впервые с проблемой решения жестких систем столкнулись Кертис и Гиршфельдер (все необходимые ссылки на оригинальные работы можно найти в [309]). В настоящее время существует много определений жесткости, но все они обладают определенными недостатками. Мы приведем наиболее раннее.

**Определение 1.** Задача Коши

$$y' = f(t, y), \quad y(t_0) = y^0, \quad t_0 \leq t \leq t_k, \quad (\text{П7.2})$$

называется жесткой в некотором интервале  $I \subset [t_0, t_k]$ , если

- 1)  $\text{Re}(\lambda_i(t)) < 0, 1 \leq i \leq N$ ,
- 2)  $\max \text{Re}(-\lambda_i(t)) / \min \text{Re}(-\lambda_i(t)) \geq 1$ , где  $\lambda_i(t)$  есть собственные числа матрицы Якоби  $\partial f / \partial y$ , вычисленной на решении  $y(t)$ .

Трудности решения задач химической кинетики связаны с тем, что скорости различных стадий часто отличаются на несколько порядков, причем пренебречь ни одной из них нельзя. Что касается размерности, то в последнее время при моделировании различных химических процессов часто привлекаются схемы реакций, включающие несколько десятков реагентов и сотни элементарных стадий. Число реагентов определяет размерность системы дифференциальных уравнений, а число стадий отражает сложность правых частей.

Жесткость дифференциальных уравнений химической кинетики приводит к необходимости использования специальных методов интегрирования. Эти методы наряду с вычислением правой части дифференциальной задачи обычно используют матрицу Якоби, но в случае достаточно сложной химической реакции требуют от вычисления больших (если не сказать гигантских) затрат личного времени на получение элементов матрицы и составление подпрограммы ее вычисления. С другой стороны, правая часть и матрица Якоби имеют достаточно простую структуру относительно концентраций реагентов. Это определяет целесообразность создания генерирующей программы, которая использует в качестве входных данных описание кинетической схемы, близкое к естественному. В настоящее время существует много программ такого типа, но большинство из них являются «труднодоступными». Кроме того, часть этих программ ориентирована на конкретные методы интегрирования, что является существенным недостатком. Широкий набор решаемых задач, требование к точности и времени

<sup>10)</sup> Раздел написан совместно с Е. А. Новиковым с использованием [309].

вычисления решения предполагают использование различных методов, а то и их комбинацию в процессе решения. В [309] приведены формулы, достаточно удобные для генерации подпрограмм вычисления правой части и матрицы Якоби дифференциальных уравнений химической кинетики в случаях изометрического и неизометрического реакторов постоянного объема.

Среди методов численного решения задачи Коши для автономной системы обыкновенных дифференциальных уравнений

$$y' = f(y), \quad y(t_0) = y^0, \quad t_0 \leq t \leq t_k \quad (\text{П7.3})$$

наиболее простым является класс одношаговых методов

$$y_{n+1} = y_n + h\varphi_f(y_n, h). \quad (\text{П7.4})$$

Здесь  $y_n, f$  — гладкие вещественные  $N$ -мерные вектор-функции,  $t$  — независимая переменная, обычно время,  $h$  — шаг интегрирования,  $\varphi_f$  — заданная гладкая вектор-функция, зависящая от правой части дифференциальной задачи. Заметим, что рассмотрение автономной задачи (П7.3) не ограничивает общности, так как при необходимости за счет увеличения размерности системы на единицу можно свести неавтономную систему к автономной.

При поиске надежных и эффективных методов решения жестких задач явные методы исключаются из рассмотрения в основном из-за ограниченности области их устойчивости. Применяя (П7.4) к скалярному тестовому уравнению

$$Z' = \lambda Z, \quad Z(0) = Z_0, \quad (\text{П7.5})$$

с комплексным  $\lambda$ ,  $\text{Re}(\lambda) < 0$ , получим  $Z_{n+1} = Q(\lambda h)Z_n$ . Мы воспользовались предположением, что  $\varphi_{\lambda Z}$  линейна относительно  $Z_n$ .

**Определение 2.** Метод (П7.4) называется устойчивым для данного  $\lambda h$ , если для него выполняется неравенство  $|Q(\lambda h)| < 1$ . Область  $R$  комплексной плоскости называется областью устойчивости метода (П7.4), если (П7.4) устойчив при всех  $\lambda h \in R$ . Пересечение области устойчивости с действительной осью называется интервалом устойчивости.

Как известно, области устойчивости явных методов ограничены в левой полуплоскости. Поэтому для явных методов шаг интегрирования на всем промежутке интегрирования ограничен в силу неравенства  $|\lambda_{\max}|h \leq D$ , где  $\lambda_{\max}$  есть максимальное собственное число матрицы Якоби, а положительная постоянная связана с размером области устойчивости. С другой стороны, элементарные стадии протекают с сильно различающимися скоростями и поэтому длина интервала интегрирования (характерное время реакции) значительно больше  $D/|\lambda_{\max}|$ . В результате интегрирования при условии  $|\lambda_{\max}|h \leq D$  оказывается непосильным для современных ЭВМ.

Интенсивное исследование неявных методов началось в 1963 г. после работы Далквиста [309], в которой он ввел понятие  $A$ -устойчивости.

**Определение 3.** Численный метод называется  $A$ -устойчивым, если его область устойчивости включает всю полуплоскость  $\text{Re}(\lambda h) < 0$ . Далквист доказал, что требование  $A$ -устойчивости является обременительным для линейных многостадийных методов

$$\sum_{i=0}^k (\alpha_i y_{n+i} - h\beta_i f(y_{n+i})) = 0, \quad \alpha_k = 1, \quad (\text{П7.6})$$

и что максимальный порядок  $A$ -устойчивого метода вида (П7.6) равен двум. Вследствие этого были введены менее ограничительные определения устойчивости. В настоящее время наибольшее распространение получили так называемые формулы дифференцирования Наза:

$$\sum_{i=0}^k \alpha_i y_{n+i} - h\beta_k f(y_{n+k}) = 0, \quad \alpha_k = 1. \quad (\text{П7.7})$$

Впервые такие формулы при  $k$ , равном 1 и 2, были рассмотрены Гиром, который показал, что при  $1 \leq k \leq 6$  методы типа (П7.7) удовлетворяют его определению жесткой точности. Позднее он же разработал алгоритм переменного порядка и шага (DIFSUB), в основу которого были положены формулы типа Адамса и формулы (П7.7). В настоящее время существует большое количество различных модификаций этого алгоритма, которые с высокой эффективностью позволяют решать различные задачи, в том числе типа химической кинетики [36, 328]. Мы не будем проводить подробный обзор, а ограничимся ссылкой на [309], где достаточно подробно прослеживается развитие алгоритмической и программной реализаций методов Гира. В [309] приведено описание одной из последних его реализаций (LSODE), в которой в частности заложена возможность решения систем дифференциальных уравнений, неразрешенных относительно производной.

Понятие  $A$ -устойчивости привело исследователей к рассмотрению неявных методов типа Рунге—Кутта. Наиболее полное исследование этих методов содержится в работах Батчера и в известной монографии Штеттера (см. [309]). Следует отметить, что среди всех численных методов формулы типа Рунге—Кутта обладают наиболее развитой теорией. Неявный  $m$ -стадийный метод типа Рунге—Кутта записывается в следующем виде

$$y_{n+1} = y_n + \sum_{i=1}^m p_i k_i, \quad k_i = hf \left( y_n + \sum_{j=1}^m \beta_{ij} k_j \right). \quad (\text{П7.8})$$

Ряд эффективных методов дифференциальных уравнений химической кинетики основываются на неявной формуле Эйлера

$$y_{n+1} = y_n + hf(y_{n+1}),$$

которая получается из формулы (П7.8) при  $m = 1$ ,  $p_1 = 1$  и  $\beta_{11} = 1$ . Известный метод медленных комбинаций заключается в следующем. Исходная система (П7.1) записывается в виде

$$y' = A^T W,$$

где  $A$  — стехиометрическая матрица,  $W$  — вектор скоростей стадий. Затем полученная система преобразуется с помощью матрицы  $Q$  к виду

$$Qy' = \Lambda W,$$

к которой и применяется неявный метод Эйлера. Здесь  $\Lambda$  есть треугольная матрица с нулевыми диагональными элементами. Преобразование выполняется с целью выделения малых величин в самостоятельную комбинацию, что улучшает обусловленность вариационной матрицы. После применения неявного метода Эйлера система приводится к удобному для интегрирования виду.

В общем случае условия на параметры, обеспечивающие заданный порядок точности формулы (П7.8), сильно нелинейны и взаимосвязаны. Поэтому подсчет числа условий и параметров не дает ответ на вопрос о максимально достижимом порядке точности  $m$ -стадийной формулы. Батчером с использованием квадратурной формулы

Гаусса—Лежандра установлена теорема о том, что для каждого  $m$  существует неявная  $m$ -стадийная схема Рунге—Кутта порядка  $2m$ . Такие методы принято называть методами с оптимальным порядком:

$$y_{n+1} = y_n + k_1, \quad k_1 = hf \left( y_n + \frac{1}{2} k_1 \right). \quad (\text{П7.9})$$

Методы оптимального порядка для числа стадий 2, 3, 4 и 5 приведены в [309]. Показано, что такие методы являются симметричными. Функции роста  $Q(x)$ ,  $x = \lambda h$ , методов оптимального порядка являются диагональными аппроксимациями Падэ функции  $e^x$ . Для (П7.9) функция роста имеет вид

$$Q(x) = \frac{1 + 0,5x}{1 - 0,5x}.$$

Если не требовать оптимального порядка, то можно построить аппроксимации, обладающие лучшими свойствами устойчивости. Неявные методы типа Рунге—Кутта, функции роста которых являются верхними или нижними диагоналями таблицы Падэ для  $e^x$ , построены Батчером и Эйле [309].

**Определение 4.** Метод называется  $L$ -устойчивым, если он  $A$ -устойчив и  $|Q(\lambda k)| \rightarrow 0$  при  $\text{Re}(\lambda h) \rightarrow -\infty$ .

Ограничимся записью  $L$ -устойчивой двухстадийной формулы третьего порядка точности [309]

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{4} k_1 + \frac{3}{4} k_2, \\ k_1 = hf \left( y_n + \frac{1}{4} k_1 - \frac{1}{4} k_2 \right), \quad k_2 = hf \left( y_n + \frac{1}{4} k_1 + \frac{5}{12} k_2 \right).$$

Несмотря на хорошие свойства точности и устойчивости, практическое использование неявных методов типа Рунге—Кутта является еще весьма и весьма ограниченным. Причины этого заключаются в больших вычислительных затратах на шагах интегрирования. Из (П7.8) видно, что для вычисления  $k_i$  требуется организовать итерационный процесс. Простой итерационный процесс является малоэффективным при решении жестких задач, так как он приводит фактически к такому ограничению на размер шага, что и явные методы. Поэтому возникает необходимость использования метода Ньютона—Рафсона или какой-либо его модификации. Это, в свою очередь, приводит к необходимости обращения матрицы размерности  $m \times N$ , что соответствует  $\approx m^3 N^3$  скалярным произведениям. Некоторого сокращения вычислительных затрат достигают за счет  $Lu$  — разложения итерационной матрицы, а также за счет использования одной и той же матрицы на нескольких шагах интегрирования. Это оправдано тем, что итерационная матрица не влияет на порядок точности численной схемы и поэтому необходимость в ее направлении возникает только при значительном замедлении сходимости итерационного процесса.

Трудности с реализацией неявных методов Рунге—Кутта привели исследователей к поискам более простых их модификаций. Батчером был рассмотрен класс полужявных формул типа Рунге—Кутта, то есть таких методов, для которых  $\beta_{ij} = 0$  при  $i < j$ . В этом случае итерационная матрица является блочно-диагональной, причем число блоков совпадает с числом стадий, а размерность каждого блока с размерностью вектора решения. В результате вместо обращения матрицы размерности  $m \times N$  теперь нужно обратить матриц размерности  $N$  каждая. Систематическое исследование полужявных методов содержится в работах Нерсетта (см. [309]). Дальнейшего сокращения

вычислительных затрат можно добиться, если положить равными все  $\beta_{ii}$  и аппроксимировать все диагональные блочные матрицы одной. В этом случае на каждом шаге требуется обратить только одну матрицу размерности  $N$ . Батчером установлена теорема о том, что порядок точности  $(m + 2)$  не может быть достигнут ни для какого  $m$ -стадийного полаявного метода при равных  $\beta_{ii}$ , также приведена двухстадийная формула третьего порядка точности:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{2}k_1 + \frac{1}{2}k_2,$$

$$k_1 = hf\left(y_n + \frac{3 + \sqrt{3}}{6}k_1\right), \quad k_2 = hf\left(y_n - \frac{\sqrt{3}}{3}k_1 + \frac{3 + \sqrt{3}}{6}k_2\right),$$

функции роста которой имеет вид

$$Q(x) = \frac{(1 - \frac{\sqrt{3}}{3}x + \frac{1 + \sqrt{3}}{6}x^2)}{(1 - \frac{3 + \sqrt{3}}{3}x + \frac{2 + \sqrt{3}}{6}x^2)}, \quad x = \lambda h,$$

эта схема является  $A$ -устойчивой.

В 1963 г. Розенброком были предложены два метода второго и третьего порядков точности. Они отличались от явных методов типа Рунге—Кутта регуляризацией правой части дифференциальной задачи. Методы такого типа можно получить из класса полаявных методов, если при вычислении каждого  $k_i$  ограничиться одной итерацией метода Ньютона. В последствие методы такого типа стали называться методами типа Розенброка. Они имеют следующий вид:

$$y_{n+1} = y_n + \sum_{i=1}^m p_i k_i, \tag{П7.10}$$

$$k_i = h \left( I - a_i h f_y \left( y_n + \sum_{j=1}^{i-1} \gamma_{ij} k_j \right) \right)^{-1} f \left( y_n + \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{ij} k_j \right).$$

Здесь  $I$  — единичная матрица,  $f_y$  — матрица Якоби,  $p_i, a_i, \gamma_{ij}$  и  $\beta_{ij}$  — параметры. Свойства точности (П7.10) исследовались многими авторами. Наиболее эффективная реализация методов типа Розенброка возникает в случае, когда все  $a_i$  равны между собой, а  $\gamma_{ij} = 0$ . В этом случае на каждом временном шаге требуется вычисление и обращение всего лишь одной матрицы размерности  $N$ . Здесь мы ограничимся приведением  $L$ -устойчивой формулы второго порядка точности

$$y_{n+1} = y_n + \left( \frac{1}{2} + \frac{\sqrt{2}}{4} \right) k_1 + \left( \frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2}}{4} \right) k_2,$$

$$D_n = I - ah f_y(y_n), \quad a = 1 - \frac{\sqrt{2}}{2},$$

$$D_n k_1 = hf(y_n), \quad D_n k_2 = hf(y_n + \sqrt{2}k_1).$$

Для улучшения свойств точности и устойчивости предложена следующая модификация методов типа Розенброка

$$y_{n+1} = y_n + \sum_{i=1}^m p_i k_i, \quad D_n = I - ah f_y(y_n), \tag{П7.11}$$

$$D_n k_i = hf \left( y_n + \sum_{j=1}^{i-1} \beta_{ij} k_j \right) + hf_y(y_n) \sum_{j=1}^{i-1} \alpha_{ij} k_j,$$

которые в настоящее время называют *ROW*-методами. Из формул (П7.10) и (П7.11) видно, что в отличие от неявных или полуявных методов здесь итерационная матрица влияет на порядок аппроксимации численной схемы и поэтому возникают определенные трудности с использованием одной матрицы на нескольких шагах. Можно строить алгоритмы интегрирования с использованием явных формул типа Рунге—Кутты и формул типа Розенброка, что является некоторым аналогом замораживания матрицы Якоби. Экономия вычислительных затрат в этом случае достигается за счет расчета переходных участков по явной формуле, которая не требует вычисления и обращения матрицы Якоби. В качестве критерия переключения с одной формы на другую используется контроль устойчивости явной формулы. Контроль устойчивости может быть организован с использованием нормы матрицы Якоби, то есть вычисление матрицы осуществляется на каждом шаге, а ее обращение только в процессе счета по формуле типа Розенброка. Он может быть осуществлен и путем оценки минимального собственного числа матрицы Якоби. Оценка вычисляется степенным методом через приращение правой части дифференциальной задачи. Такой подход в рассмотренной ситуации фактически не приводит к увеличению вычислительных затрат. Заметим, что по явной формуле можно просчитать участок решения, на котором шаг интегрирования исходя из условия точности удовлетворяет неравенству  $|\lambda_{\max}|h \leq D$ . На оставшейся части интервала интегрирования возникает необходимость проводить расчеты по формуле типа Розенброка и поэтому вопрос о разработке алгоритма замораживания матрицы Якоби в методах типа Розенброка (П7.10) или их модификациях (П7.11) остается открытым. На основе *L*-устойчивой формулы типа Розенброка второго порядка точности

$$y_{n+1} = y_n + ak_1 + (1-a)k_2, \quad a = 1 - \frac{1}{\sqrt{2}},$$

$$D_{n-i}k_1 = h_{n-i}f(y_n), \quad D_{n-i}k_2 = h_{n-i}f(y_n + ak_1), \quad D_{n-i} = I - ah_{n-i}f_y(y_{n-i}), \\ 0 \leq i \leq Q_f, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

построен алгоритм интегрирования, в котором одна и та же матрица Якоби используется на нескольких шагах интегрирования. Здесь  $h_{n-i}$  — шаг интегрирования,  $Q_f$  — целое число, определяющее максимальное число шагов с замороженной матрицей,  $i$  — целочисленная переменная, которая может последовательно принимать значения  $0, 1, 2, \dots, Q_f$ . Дополнительная ошибка, которая возникает за счет замораживания матрицы Якоби, контролируется с помощью следующего неравенства

$$\|D_{n-i}^{1-j_n}(h_{n-i}f(y_n + ak_1) - k_1)\| \leq C_f \varepsilon, \quad 1 \leq j_n \leq J_f \leq 3,$$

где  $\|\cdot\|$  — некоторая норма в  $R^N$ ,  $J_f$  — целое число,  $j_n$  — целочисленная переменная,  $\varepsilon$  — требуемая точность,  $C_f$  — постоянная.

Эффективность методов численного решения задачи Коши для жестких систем обыкновенных дифференциальных уравнений существенно зависит от управления величиной шага интегрирования. Большинство алгоритмов переменного шага основано на оценке локальной ошибки. В настоящее время при практических расчетах наиболее часто используются следующие три способа: оценка с использованием экстраполяционной формулы Ричардсона, многшаговый способ оценки и оценка с помощью вложенных методов. Может быть предложен простой и эффективный способ оценки ошибки одношаговых методов порядка  $p$  через оценку локальной ошибки вложенного метода порядка  $(p-1)$ . Мы ограничимся приведением соответствующего неравенства для контроля точности схемы:

$$\|k_2 - k_1\| \leq 7\varepsilon.$$

Для решения дифференциальных уравнений химической кинетики может быть предложен метод, отличный от описанных выше. Из правой части уравнений выделяется

линейная часть

$$y' = A_y + \varphi(y),$$

затем исходная задача сводится к интегральной

$$y(t) = e^{At}y^0 + e^{At} \int_0^t e^{A\tau} \varphi(y) d\tau.$$

Выбирая способ аппроксимации интеграла, можно получить численную форму, например, следующую

$$y_{n+1} = e^{Ah}y_n + A^{-1}(e^{Ah} - I)\varphi(y_{n+1}).$$

Заметим, что задачах химической кинетики матрица  $A$  плохообусловленная и поэтому возникают определенные трудности с вычислением  $e^{Ah}$  и  $A^{-1}(e^{Ah} - I)$ . Подробно данный метод анализируется в работах Р. П. Федоренко.

Заканчивая данный раздел, сделаем некоторые замечания относительно использования явных методов для численного решения жестких систем дифференциальных уравнений. В ряде случаев возникает необходимость применения явных формул для решения жестких задач. Это требуется, например, при большой размерности дифференциальной задачи. Алгоритмы на основе неявных или полуявных формул, как правило, используют обращение матрицы Якоби, что в данном случае есть отдельная трудновыполнимая задача. В такой ситуации предпочтительнее использовать алгоритмы на основе явных формул, если жесткость задачи позволяет за разумное время получить приближение к решению. Современные алгоритмы на основе явных формул в большинстве своем не приспособлены для решения жестких задач по следующей причине. Обычно алгоритм управления величиной шага строится на контроле точности численной схемы. Это естественно, так как основным критерием является точность вычисления решения. Однако при применении алгоритмов интегрирования на основе явных формул для решения жестких задач этот подход приводит к потере эффективности и надежности, ибо вследствие противоречивости требований точности и устойчивости шаг интегрирования раскачивается, что приводит либо к большому количеству возвратов (повторных вычислений решения), либо к АВОСТу. Этого можно избежать, если наряду с точностью контролировать и устойчивость численной схемы. Может быть предложен способ контроля устойчивости явных методов и алгоритм интегрирования с контролем точности и устойчивости на основе явной формулы типа Рунге—Кутта второго порядка точности:

$$y_{n+1} = y_n + \frac{1}{4}k_1 + \frac{15}{32}k_2 + \frac{9}{32}k_3,$$

$$k_1 = hf(t_n, y_n), \quad k_2 = hf\left(t_n + \frac{2}{3}h, y_n + \frac{2}{3}k_1\right),$$

$$k_3 = hf\left(t_n + \frac{2}{3}h, y_n + \frac{1}{3}k_1 + \frac{1}{3}k_2\right),$$

область устойчивости которой расширена до 6 по действительной оси. Для контроля устойчивости используются следующее неравенство:

$$\max_{1 \leq i \leq N} \left| \frac{(k_3 - k_2)_i}{(k_2 - k_1)_i} \right| \leq 2.$$

Из результатов расчетов жестких дифференциальных уравнений алгоритмом с выбором шага исходя из требований точности и устойчивости следует, что на тех участках

интервала интегрирования, где устойчивость влияет на размер шага, точность вычислений получается значительно выше требуемой, хотя вычислительные затраты меньше, чем при интегрировании алгоритмов без контроля устойчивости. Это, естественно, так как локальная ошибка убывает вследствие убывания производных от решения, а предыдущая ошибка уменьшается за счет контроля устойчивости. В такой ситуации предпочтительнее считать по формуле более низкого порядка точности, если ее область устойчивости существенно шире области устойчивости метода более высокого порядка. В качестве критерия переключения с одной формулы на другую можно использовать неравенство для контроля устойчивости. Вопросы построения методов с расширенной областью устойчивости рассмотрены в [309]. Здесь приведен алгоритм интегрирования на основе приведенной выше формулы и

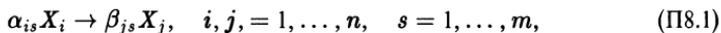
$$y_{n+1} = y_n + \frac{7}{9}k_1 + \frac{16}{81}k_2 + \frac{2}{81}k_3,$$

в котором область устойчивости расширена до 18 по действительной оси. В [309] дан алгоритм переменного порядка, и шага, в котором те же вычисления правой части, что и в методе Мерсона, и область устойчивости которого расширена до 50 по действительной оси.

В заключение отметим, что мы не касались вопросов программной реализации описанных алгоритмов. Эта часть проблемы, а также задачи, связанные с созданием специального программного сервиса, безусловно являются важными с точки зрения автоматизации процесса решения прямой кинетической задачи.

## Приложение 8. Основная теорема формальной химической кинетики

Рассматривается система превращений без взаимодействия различных веществ



где  $\alpha_{is}$ ,  $\beta_{js}$  — стехиометрические коэффициенты  $s$ -ой реакции,  $X_i$ ,  $X_j$  — реагенты,  $n$  — число реагентов,  $m$  — число реакций.

Специфика системы (П8.1) состоит в том, что в ней нет реакций взаимодействия различных веществ, т. е. реакций типа  $X_i + X_j \rightarrow X_k$ . Как показано в главе 1 данной монографии, такая система превращений может быть названа квазилинейной: соответствующая ей кинетическая модель имеет единственное и устойчивое стационарное состояние. В этом разделе мы приведем строгие формулировки, доказательство которых основано на идее монотонности процедуры исключения неизвестных из системы уравнений стационарности.

Схеме (П8.1) отвечают в общем случае нелинейные уравнения химической кинетики:

$$\dot{x}_i = \sum_{j=1}^{i-1} P_{ij}(x_j) - P_{ii}(x_i) + \sum_{j=i+1}^n P_{ij}(x_j), \quad i = 1, \dots, n, \quad (\text{П8.2})$$

где  $x_i$  — концентрация вещества  $X_i$ ;  $P_{ij}(x_j)$ ,  $i \neq j$ , — для закона действующих масс полиномы с неотрицательными коэффициентами;  $P_{ij}(0) = 0$ ; по определению

$$P_{ii} = \sum_{j=1, j \neq i}^n P_{ji}. \quad (\text{П8.3})$$

Система (П8.2), (П8.3) имеет линейный закон сохранения

$$\sum_{i=1}^n x_i = c > 0. \quad (\text{П8.4})$$

Область определения решений и начальных данных есть симплекс реакции

$$S = \left\{ x_i \geq 0, i = 1, \dots, n, \sum_{i=1}^n x_i = c \right\}. \quad (\text{П8.5})$$

Стационарные точки (ст. т.) динамической системы (П8.2), (П8.3) могут лежать на границе симплекса реакции  $S$  (граничные ст. т., для которых есть нулевые координаты  $x_i = 0$ ), либо внутри  $S$  ( $x_i > 0$ , внутренние ст. т.).

**Теорема.** Система (П8.2), (П8.3) имеет в любом симплексе реакции либо только граничные ст. т. (возможно целое многообразие) либо единственную внутреннюю асимптотически устойчивую ст. т.  $\in S$ .

Доказательство этого основного утверждения формальной химической кинетики строится на двух вспомогательных утверждениях.

**Лемма 1.** Пусть система (П8.2) не имеет граничных ст. т., матрица  $P = (P_{ij})$  неразложима,  $A_{ii}$  — главные миноры  $i$ -го порядка матрицы  $P$ , тогда  $A_{ii} \neq 0$  при  $x > 0$ .

Доказательство получается на основе индукции по индексу  $i$  и неразложимости  $P$ .

**Лемма 2.** Пусть система (П8.2) не имеет граничных ст. т. и  $P$  неразложима, тогда она имеет единственную положительную асимптотически устойчивую стационарную точку на любой плоскости материальных балансов (П8.4).

Существование и асимптотическая устойчивость внутренней ст. т. следует из теоремы Брауэра о неподвижной точке и теоремы Гершгорина о локализации собственных чисел матрицы. Доказательство единственности ст. т. основано на свойстве монотонности процедуры исключения неизвестных из системы уравнений стационарности  $\dot{x}_i = 0$ ,  $i = 1, \dots, n$ . Можно показать, что при исключении всех неизвестных относительно, например,  $x_n$ :  $x_1 = \varphi_1(x_n), \dots, x_{n-1} = \varphi_{n-1}(x_n)$ , функции  $\varphi_i$  таковы, что  $\varphi'_{i,x_n} > 0$ . При этом стационарное значение  $x_n$  из уравнения материального баланса (П8.4)

$$\sum_{i=1}^{n-1} \varphi_i(x_n) = c - x_n$$

определяется однозначно.

Основное утверждение сформулировано для функций  $P_{ij}$ , являющихся полиномами, что отвечает выполнению закона действующих масс. Оно остается справедливым и для кинетических функций  $P_{ij}$  более общего вида, для которых выполняются свойства положительности и монотонности по своим аргументам. При необходимости схема доказательства может быть модифицирована и для этого общего случая.

Первоначально монотонность процедуры исключения неизвестных из уравнений стационарности использовалась нами при анализе конкретных относительно простых моделей. Далее была осознана ее универсальность и доказано выше сформулированное утверждение. Позднее было дано другое доказательство основной теоремы формальной химической кинетики. Оно основывалось на существовании для уравнений химической кинетики, отвечающих условиям без взаимодействия различных веществ, функций Ляпунова, что значительно усиливало результат. Однако при анализе частных кинетических моделей процедура прямого исключения неизвестных из нелинейных систем уравнений стационарности для определения числа и устойчивости стационарных состояний остается быть полезной.

## Литература

1. Автоволновые процессы в системах с диффузией. Горький: Ин-т прикладной физики АН СССР, 1981. 286 с.
2. *Азатян В. В.* Новые закономерности в газофазных разветвленноцепных процессах: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ИХФАН СССР, 1978.
3. *Азатян В. В.* Новые закономерности разветвленно-цепных процессов и некоторые новые аспекты теории // Хим. физика. 1982. Т. 1. № 4. С. 491–508.
4. *Азатян В. В., Айвазян Р. Г.* и др. Кинетические закономерности окисления силана // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 8. С. 1056–1060.
5. *Азатян В. В., Сорока Л. Б.* Нестационарность состояния поверхности реакционного объема и закономерности горения паров фосфора // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 2. С. 279–285.
6. *Айген М., Мейер Л.* Теоретическая основа релаксационной спектроскопии // Методы исследования быстрых реакций. М.: Мир, 1977. С. 79–121.
7. *Айзенберг Л. А.* Об одной формуле обобщенного многомерного логарифмического вычета и решения систем нелинейных алгебраических уравнений // Доклады АН СССР. 1977. Т. 234. № 3. С. 505–508.
8. *Айзенберг Л. А., Болотов В. А., Цих А. К.* К решению систем нелинейных алгебраических уравнений с помощью многомерного логарифмического вычета. О разрешимости в радикалах // Доклады АН СССР. 1980. Т. 252. № 1. С. 11–13.
9. *Айзенберг Л. А., Быков В. И., Кытманов А. М.* Определение всех стационарных решений уравнений химической кинетики с помощью модифицированного метода исключения // Физ. горения и взрыва. 1983. Т. 19. № 1. С. 63–73.
10. *Айзенберг Л. А., Цих А. К.* О применении многомерного логарифмического вычета к системам нелинейных алгебраических уравнений // Сиб. мат. журнал. 1979. Т. 20. № 4. С. 699–708.
11. *Айзенберг Л. А., Южаков А. П.* Интегральные представления и вычеты в многомерном комплексном анализе. Новосибирск: Наука, 1979. 368 с.
12. *Акрамов Т. А.* Об одной смешанной задаче для квазилинейной параболической системы // Доклады АН СССР. 1979. Т. 244. № 3. С. 554–557.
13. *Акрамов Т. А., Быков В. И., Ларькин Н. А.* Соотношение термодинамических и математических методов исследования динамики сложных химических реакций // Кинетика-2. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1975. Т. 3. С. 29–35.
14. *Акрамов Т. А., Быков В. И., Яблонский Г. С.* Математическое моделирование и качественное исследование каталитических систем // III Всесоюзная конференция по проблемам теоретической кибернетики. Новосибирск: Ин-т математики СО АН СССР, 1974. С. 19–20.
15. *Акрамов Т. А., Быков В. И., Яблонский Г. С.* Об исследовании динамических свойств неидеальных каталитических систем // Математические проблемы химии. Новосибирск: ВЦ СО АН СССР, 1975. Т. 1. С. 206–212.
16. *Акрамов Т. А., Яблонский Г. С.* Анализ процессов установления равновесий в закрытых химических системах // Физ. химии. 1975. Т. 49. № 7. С. 1818–1920.
17. *Акрамов Т. А., Яблонский Г. С.* Качественное исследование открытой химической системы // Химреактор-5. Уфа, 1974. Т. 3. С. 96–100.

18. *Алдушин А. П., Зельдович Я. Б., Маломед Б. А.* К феноменологической теории спинового горения // Доклады АН СССР. 1980. Т. 251. № 5. С. 1102–1105.
19. *Алдушин А. П., Маломед Б. А.* Феноменологическое описание нестационарных неоднородных волн горения // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17. № 1. С. 3–12.
20. *Алексеев Б. В.* Математическая кинетика реагирующих газов. М.: Наука, 1982. 420 с.
21. *Алексеев Б. В., Быков В. И.* Алгоритмы расчета линейных релаксационных характеристик кинетических моделей сложных химических реакций // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 5. С. 1278.
22. *Алексеев Б. В., Кольцов Н. И.* Релаксация многомаршрутной линейной каталитической реакции // React. Kinet. Catal. Lett. 1983. Vol. 22. № 1–2. P. 63–68.
23. *Алексеев Б. В., Кольцов Н. И., Киперман С. Л.* Релаксация линейной  $n$ -стадийной каталитической реакции // Теор. и эксперим. химия. 1983. Т. 19. № 2. С. 188–192.
24. *Алексеев Б. В., Федотов В. Х., Кольцов Н. И., Киперман С. Л.* Оценка времени релаксации трехстадийных реакций, не содержащих автокаталитические стадии // Хим. физика. 1982. Т. 2. № 6. С. 776–783.
25. *Андронов А. А., Витт А. А., Хайкин С. Э.* Теория колебаний. М.: Наука, 1981. 568 с.
26. *Анищенко В. С.* Разрушение квазипериодических колебаний и хаос в диссипативных системах // ЖТФ. 1986. Т. 56. № 2. С. 225–237.
27. *Арис Р.* Анализ процессов в химических реакторах. Л.: Химия, 1967. 328 с.
28. *Арнольд В. И.* Дополнительные главы теории обыкновенных дифференциальных уравнений. М.: Наука, 1978. 304 с.
29. *Арнольд В. И.* Теория катастроф. М.: Знание. 1981. 64 с. 4-е изд. М.: УРСС, 2004.
30. *Арнольд В. И., Варченко А. Н., Гусейн-Заде С. М.* Особенности дифференцируемых отображений. М.: Наука, 1982. 380 с.
31. *Ахромеева Т. С., Курдюмов С. П., Малинецкий Г. Г.* Парадоксы мира нестационарных структур. М.: Знание, 1985. 48 с.
32. *Ахромеева Т. С., Курдюмов С. П., Малинецкий Г. Г., Самарский А. А.* О диффузионном хаосе в нелинейных диссипативных системах // Доклады АН СССР. 1984. Т. 297. № 5. С. 1091–1096.
33. *Ахромеева Т. С., Курдюмов С. П., Малинецкий Г. Г., Самарский А. А.* О классификации двухкомпонентных систем в окрестности точки бифуркации // Доклады АН СССР. 1984. Т. 279. № 3. С. 591–595.
34. *Бабушок В. И., Бабкин В. С., Быков В. И., Яблонский В. С.* Машинные методы кинетического анализа при моделировании сложных химических реакций горения // Применение математических методов исследования в вопросах пожарной охраны. М.: ВНИИ ППО МВД СССР, 1982. С. 29–38.
35. *Бабушок В. И., Новиков Е. А., Бабкин В. С.* Колебательный режим газофазного окисления окиси углерода // Доклады АН СССР. Т. 271. № 4. С. 878–881.
36. *Баев В. К., Головичев В. И.* и др. Горение в сверхзвуковом потоке. Новосибирск: Наука, 1984. 304 с.
37. *Базыкин А. Д.* Математическая биофизика взаимодействующих популяций. М.: Наука, 1985. 182 с.
38. *Базыкин А. Д., Кузнецов Ю. А., Хибник А. И.* Бифуркационные диаграммы динамических систем на плоскости: Информационный материал. Пушино: НЦБИ АН СССР, 1985. 56 с.

39. Балабаев Н. К., Луневская Л. В. Движение по кривой в  $n$ -мерном пространстве // Алгоритмы и программы на ФОРТРАНе. Материалы по матем. обеспечению ЭВМ. вып. 1. Пушкино: ОНТИ НИВЦ АН СССР, 1978. 52 с.
40. Балкарей Ю. И. Диссипативные структуры в активной диффузионной среде с пространственно-периодическим источником // Там же. С. 238–245.
41. Барелко В. В. Процессы самопроизвольного распространения гетерогенно-каталитической реакции по поверхности катализатора: Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1977. 24 с.
42. Барелко В. В. Явления бегущих волн в реакциях глубокого окисления на платине // Проблемы кинетики и катализа. Глубокое каталитическое окисление углеводородов. Т. 18. М.: Наука, 1981. С. 61–80.
43. Барелко В. В., Володин Ю. Е. О возможности разветвленно-цепного процесса гетерогенно-каталитической реакции // Доклады АН СССР. 1976. Т. 216. № 5. С. 1080–1083.
44. Барелко В. В., Жуков С. А. Об устойчивости процесса окисления окиси углерода на платине в сосредоточенной и распределенной системе: Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1979. 29 с.
45. Барелко В. В., Мержанов А. Г. Новые явления в нестационарном катализе // Проблемы кинетики и катализа. Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. Т. 17. М.: Наука, 1978. С. 182–206.
46. Баренблатт Г. И., Зельдович Я. Б. Об устойчивости распространения пламени // Прикладная матем. и мех. 1971. Т. 35. № 4. С. 638–655.
47. Баренблатт Г. И., Зельдович Я. Б., Истратов А. Г. О диффузионно-тепловой устойчивости ламинарного пламени // ПМТФ. 1962. № 4. С. 21–26.
48. Басов Н. Г., Данильчев В. А. Лазеры на конденсированных и сжатых газах // Усп. физ. наук. 1986. Т. 148. № 1. С. 55–100.
49. Баутин Н. Н., Леонтович Е. А. Методы и приемы качественного исследования динамических систем на плоскости. М.: Наука, 1976. 496 с.
50. Бахарева И. Ф. Нелинейная неравновесная термодинамика. Саратов: Изд-во СГУ, 1976. 160 с.
51. Белоусов Л. В. Биологический морфогенез как процесс самоорганизации // Итоги науки и техники. Сер. Общие проблемы физико-химической биологии. М.: ВИНТИ, 1985. Т. 5. С. 84–129.
52. Беляев В. Д., Слинко М. М., Тимошенко В. И., Слинко М. Г. О возникновении автоколебаний в реакции окисления водорода на никеле // Кинетика и катализ. 1973. Т. 14. № 3. С. 810–813.
53. Березин И. В., Варфаломеев С. Д. Биокинетика. М.: Наука, 1979. 312 с.
54. Березин И. В., Клесов А. А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. М.: Изд-во МГУ, 1976. 320 с.
55. Берман А. Д. Теория сложных мономолекулярных реакций // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 11. С. 1921–1969.
56. Берман А. Д., Крылов О. В. Особенности гетерогенных реакций при наличии фазовых переходов на поверхности катализатора // Доклады АН СССР. 1976. Т. 227. № 1. С. 122–125.
57. Берман А. Д., Крылов О. В. Особенности кинетики гетерогенных реакций с фазовыми превращениями на поверхности катализатора // Проблемы кинетики и катализа. Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. Т. 17. М.: Наука, 1978. С. 102–115.

58. Берман А. Д., Марголис Л. Я. Гетерогенно-гомогенные реакции глубокого окисления органических веществ // Проблемы кинетики и катализа. Глубокое каталитическое окисление углеводородов. Т. 18. М.: Наука, 1984. С. 48–61.
59. Берман В. С., Данилов Ю. А. О групповых свойствах обобщенного уравнения Ландау—Гинзбурга // Доклады АН СССР. 1981. Т. 258. № 1. С. 67–70.
60. Биберман Л. М., Воробьев В. С., Якубов И. Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука, 1982. 376 с.
61. Блюмберг Э. А., Нориков Ю. Д. Гетерогенный катализ и ингибирование реакций жидкофазного окисления органических веществ // Итоги науки и техники. Сер.: Кинетика и катализ. М.: ВИНТИ, 1984. Т. 12. С. 3–143.
62. Бойдек В. С., Буровой И. А. Периодическое управление одним классом нелинейных процессов // Там же. С. 98–104.
63. Боресков Г. К., Слинко М. Г., Филлипова А. Г. Каталитическая активность никеля, палладия, платины в отношении реакции окисления водорода // Доклады АН СССР. 1953. Т. 92. № 2, С. 353–355.
64. Боресков Г. К. Влияние изменений состава катализатора на кинетику реакций гетерогенного катализа // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 3. С. 543–554.
65. Боресков Г. К. Катализ в производстве серной кислоты. М.; Л.: Госхимиздат, 1954. С. 151.
66. Боресков Г. К. О разработке методов проведения каталитических процессов в нестационарных условиях // Вестник АН СССР. 1983. № 8. С. 22–30.
67. Боресков Г. К. Соотношение между молекулярностью и энергиями активизации реакции в прямом и обратном направлениях // Журн. физ. химии. 1945. Т. 19. № 1–2. С. 92–101.
68. Боресков Г. К. Сущность каталитического действия // ВХО им. Д. И. Менделеева. 1977. Т. 22. № 5. С. 495–505.
69. Боресков Г. К., Бунимович Г. А. и др. Циклические режимы в неподвижном слое катализатора при переключениях направления подачи газовой смеси // Доклады АН СССР. 1983. Т. 268. № 3. С. 647–650.
70. Боресков Г. К., Матрос Ю. Ш., Киселев О. В. Осуществление гетерогенного каталитического процесса в нестационарном режиме // Доклады АН СССР. 1978. Т. 237. № 1. С. 160–164.
71. Боресков Г. К., Савченко В. И. и др. Адсорбция кислорода и взаимодействие его с водородом на монокристалле никеля [430] // Проблемы кинетики и катализа. Нестандартные и неравновесные процессы в катализе. М.: Наука, 1978. Т. 17. С. 115–127.
72. Боресков Г. К., Яблонский Г. С. Эволюция представлений о закономерностях кинетики реакций гетерогенного катализа // ВХО им. Д. И. Менделеева. 1977. Т. 22. № 5. С. 556–561.
73. Боровенская Т. С., Яблонский Г. С. Определение параметров кинетической модели нестационарного каталитического процесса (на примере окисления СО на катализаторе  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) // Химреактор-5. Уфа, 1974. Т. 1. С. 48–52.
74. Будар М. Двухстадийные каталитические реакции // Успехи химии. 1974. Т. 43. № 2. С. 317–339.
75. Булгаков А. Я., Яблонский Г. С. Априорная оценка области решений нестационарных кинетических моделей (линейный случай) // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 8. С. 1932–1937.
76. Бункин Ф. В., Кирпиченко Н. А., Лукьянчук Б. С. Термохимическое действие лазерного излучения // Усп. физ. наук. 1982. Т. 138. № 1. С. 45–94.

77. *Быков В. И.* Критические явления в кинетической области и их проявления // Химические реакторы (теория, моделирование, расчет). Чимкент, 1983. Т. 1. С. 319–324.
78. *Быков В. И.* Некоторые математические задачи химической физики // Применение ЭВМ в моделировании задач математической физики. Красноярск: ВЦ СО АН СССР, 1985. С. 28–39.
79. *Быков В. И.* О простых моделях осциллирующих каталитических реакций // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 11. С. 2712–2716.
80. *Быков В. И.* Об одной модели сложных колебаний в химической реакции // IX Международная конф. по нелинейным колебаниям. Т. 3 Приложение методов теории нелинейных колебаний в механике, физике, электротехнике, биологии (Киев, сентябрь 1981). Киев: Наукова думка. 1984. С. 362–364.
81. *Быков В. И.* Области множественности стационарных состояний в типовых кинетических моделях каталитических реакций // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 5. С. 1278.
82. *Быков В. И.* Простые механизмы критических явлений в каталитических реакциях // Нестационарные процессы в катализе. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1983. Т. 1. С. 42–45.
83. *Быков В. И.* Семинар «Математические вопросы химической кинетики» (Дивногорск, 1980) // Выч. матем. и матем. физики. 1981. Т. 21. № 4. С. 1062–1063.
84. *Быков В. И.* Школа-конференция «Математические вопросы химической кинетики и горения» (Красноярск, 1982) // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19. № 2. С. 137–139.
85. *Быков В. И.* Школа-конференция «Математические вопросы химической кинетики и горения» (Шушенское, 1984) // Физика горения и взрыва. 1986. Т. 22. № 2. С. 136–142.
86. *Быков В. И., Акрамов Т. А., Яблонский Г. С.* Исследование динамических свойств каталитических систем // Математические проблемы химии. Новосибирск: ВЦ СО АН СССР, 1975. Т. 1. С. 119–205.
87. *Быков В. И., Вишневская Т. И., Шкадинский К. Г.* К моделированию фронтальных явлений в системах с гистерезисом // I Всесоюзн. симп. по макрокинетики (Алма-Ата, сент. 1984). Тез. докл. Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1984. Т. 1, ч. 2. С. 121.
88. *Быков В. И., Вишневская Т. И., Шкадинский К. Г.* Об особенностях фронтальных явлений в системах с критическими эффектами // Тезисы докл. Всесоюз. конф. «Динамика процессов и аппаратов химической технологии» (Воронеж, март 1985). Черкассы: Отделение НИИТЭХИМа, 1985. С. 70–71.
89. *Быков В. И., Гилев С. Е., Горбань А. Н.* Имитационное моделирование процессов на поверхности твердого тела // Восьмое Всесоюзн. совещ. по кинетике и механизму хим. реакций в тв. теле. Черногловка: ИХФ АН СССР, 1982. С. 133–134.
90. *Быков В. И., Гилев С. Е., Яблонский Г. С.* Детальный механизм и имитационное моделирование процессов сорбции и диффузии на поверхности катализатора // Там же. С. 38–41.
91. *Быков В. И., Гилев С. Е., Горбань А. Н., Яблонский Г. С.* Имитационное моделирование диффузии на поверхности катализатора // Доклады АН СССР. 1985. Т. 283. № 5. С. 1217–1220.
92. *Быков В. И., Горбань А. Н.* Квазитермодинамичность реакций без взаимодействия различных веществ // Физ. химии. 1983. Т. 57. № 12. С. 2942–2948.

93. Быков В. И., Горбань А. Н., Каменщиков А. Р., Яблонский Г. С. Неоднородные стационарные состояния в реакции окисления окиси углерода на платине // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 3. С. 618–622.
94. Быков В. И., Горбань А. Н., Пушкарева Т. П. Об одной модели автоколебаний в реакциях ассоциации // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 2. С. 486–488.
95. Быков В. И., Горбань А. Н., Пушкарева Т. П. Особенности времен релаксации в реакции окисления СО на платине // Теор. и эксперим. химия. 1982. Т. 18. № 4. С. 431–439.
96. Быков В. И., Горбань А. Н., Яблонский Г. С. Новые результаты в области формальной химической кинетики // Всесоюз. коорд. совещ. по кинетике и механизму хим. реакций в газовой фазе: Тезисы докл. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982. С. 88–89.
97. Быков В. И., Добронец Б. С. К интервальному анализу уравнений химической кинетики // Математические проблемы химической кинетики. Новосибирск: Наука, 1989. С. 226–232.
98. Быков В. И., Елохин В. И., Яблонский Г. С. О каталитическом реакторе идеального смешения // Химреактор-7. Баку, 1980. Т. 4. С. 87–93.
99. Быков В. И., Зархин Ю. Г., Яблонский Г. С. Область множественности стационарных состояний в реакции окисления СО на Pt // Теор. и эксперим. химия. 1980. Т. 16. № 4. С. 487–491.
100. Быков В. И., Иванова А. Н. Химическая неидеальность как причина критических явлений // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 1. С. 73–80.
101. Быков В. И., Ким В. Ф., Яблонский Г. С. Математическая модель автоколебаний в процессе холоднотемпературного горения смеси н-гептан-изооктан // Журн. физ. химии. 1981. Т. 55. № 12. С. 3014–3016.
102. Быков В. И., Ким В. Ф., Яблонский Г. С. Об одной простой модели автоколебаний в каталитической реакции // Proc. VII Int. Conf. on Nonlinear Oscillation. Prague. 1979. Vol. 2. P. 801–806.
103. Быков В. И., Кытманов А. М. Оценка числа стационарных состояний для трехстадийных адсорбционных механизмов. I. Параллельная схема; II. Последовательная схема // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 5. С. 1276–1278.
104. Быков В. И., Кытманов А. М., Лазман М. З., Яблонский Г. С. Квадратичная окрестность термодинамического равновесия и кинетический полином // V Всесоюз. школа «Применение математических методов для описания и изучения равновесий» (Новосибирск, январь 1985). Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1985. Т. 2. С. 99–102.
105. Быков В. И., Лазман М. З., Яблонский Г. С. Линейные времена релаксации для типовых механизмов каталитических реакций, допускающих критические эффекты // Журн. физ. химии. 1985. Т. 60. № 1. С. 86–93.
106. Быков В. И., Ларькин Н. А., Яблонский Г. С. Применение термодинамического критерия Гленсдорфа—Пригожина для анализа устойчивости стационарных состояний сложных химических реакций // Физ. химии. 1978. Т. 52. № 1. С. 68–70.
107. Быков В. И., Михайлов А. С., Упоров И. В. Динамика химической реакции в окрестности «безразличного равновесия» при флуктуирующих параметрах // Физ. химии. 1981. Т. 35. № 2. С. 505–507.
108. Быков В. И., Пушкарева Т. П. Фазовые и параметрические портреты простейших автокаталитических осцилляторов // Математические методы в химии. Тезисы докл. 5 Всесоюз. конф., Грозный, июнь 1985. Грозный: НПО «Промавтоматика», 1985. С. 45.

109. *Быков В. И., Саркисян Г. П.* Механизмы нелинейной диффузии и качественные свойства уравнений «кинетика + диффузия» // Тезисы докладов V Всесоюзной конференции «Математические методы в химии» (ММХ-5). Грозный, 1985. С. 10–11.
110. *Быков В. И., Цыбенкова С. Б.* Модификация метода продолжения по параметру для одного уравнения // Вычислительные технологии. 2001. Т. 6. № 4. С. 9–15.
111. *Быков В. И., Цыбенкова С. Б.* Реализация метода продолжения по параметру для системы двух уравнений // Вычислительные технологии. 2002. Т. 7. № 5. С. 13–19.
112. *Быков В. И., Шкадинский К. Г.* Об одной особенности фронтальных явлений в системах с гистерезисом // Физика горения и взрыва. 1985. Т. 21. № 2. С. 70–76.
113. *Быков В. И., Яблонский Г. С.* Критические эффекты при изменении активности катализатора // Деактивация гетерогенных катализаторов компонентами реакционной среды. Кинетика деактивации и регенерации катализаторов. Тезисы докл. I Всесоюз. конф. по пробл. деактивации катализаторов, Уфа, июнь 1985. Уфа: НИИ Нефтехим, 1985. С. 104–105.
114. *Быков В. И., Яблонский Г. С.* О пространственно временной организации каталитических реакций // Доклады АН СССР. 1980. Т. 251. № 3. С. 616–619.
115. *Быков В. И., Яблонский Г. С.* Стационарные кинетические характеристики ударного и адсорбционного механизмов // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 5. С. 1305–1310.
116. *Быков В. И., Яблонский Г. С., Акрамов Т. А., Слинько М. Г.* О динамических свойствах каталитических систем // Гетерогенный катализ (тр. III Межд. симп. Варна, 1975). София: Изд-во БАН, 1978. С. 262–267.
117. *Быков В. И., Яблонский Г. С., Акрамов Т. А., Слинько М. Г.* Скорость убыли свободной энергии сложной химической реакции // Доклады АН СССР. 1977. Т. 234. № 3. С. 621–624.
118. *Быков В. И., Яблонский Г. С., Елохин В. И.* Стационарная скорость каталитической реакции с трехстадийным адсорбционным механизмом // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 3. С. 795–798.
119. *Быков В. И., Яблонский Г. С., Елохин В. И.* Фазовые портреты простейших каталитических механизмов, допускающих множественность стационарных состояний поверхности // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 4. С. 1033–1038.
120. *Быков В. И., Яблонский Г. С., Ким В. Ф.* Об одной простой модели кинетических автоколебаний в каталитической реакции окисления // Доклады АН СССР. 1978. Т. 242. № 3. С. 637–639.
121. *Быков В. И., Яблонский Г. С., Слинько М. Г.* Динамика реакции окисления углерода на платине // Доклады АН СССР. 1976. Т. 229. № 6. С. 1356–1359.
122. *Быков В. И., Яблонский Г. С., Слинько М. Г.* Множественность стационарных состояний в реакторе с неподвижным слоем катализатора // Доклады АН СССР. 1976. Т. 230. № 4. С. 872–875.
123. *Быстров Л. В., Горский В. Г., Спивак С. И.* Неединственность решения обратной задачи химической кинетики для реакций первого порядка // Теор. и эксперим. химия. 1985. Т. 21. № 6. С. 701–708.
124. *Ваганов Д. А.* Особенности динамического поведения реагирующих систем при сложном механизме химических реакций и потоке реагентов: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1978.
125. *Ваганов Д. А., Самойленко Н. Г., Абрамов В. Г.* Периодические режимы реактора идеального смешения: Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1977.

126. *Вант-Гофф Я. Г.* Очерки по химической динамике. Л.: ОНТИ-ХИМ-ТЕОРЕТ, 1936. 178 с.
127. *Варданян И. А., Ян С. А., Налбандян А. Б.* Механизм термического окисления метана. 1. Математическое моделирование реакции // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 4. С. 845–851.
128. *Варданян И. А., Ян С. А., Налбандян А. Б.* Механизм термического окисления метана. 2. Влияние добавок промежуточных продуктов реакции окисления метана на ее кинетику. Расчет на ЭВМ // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 5. С. 1100–1103.
129. *Варден Б. Л. ван дер.* Современная алгебра. М.; Л.: Гостехиздат, 1947. 280 с.
130. *Варфоломеев С. Д., Березин И. В.* Кинетические закономерности ферментативных реакций в нестационарных режимах. М.: МГУ. 1975. 280 с.
131. *Варфоломеев С. Д., Зайцев С. В.* Кинетические методы в биохимических исследованиях. М.: Изд-во МГУ. 1982, 344 с.
132. *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.
133. *Васильев В. М., Вольперт А. И., Худяев С. И.* О методе квазистационарных концентраций для уравнений химической кинетики // ЖВМ и МФ. 1973. Т. 13. № 3. С. 682–697.
134. *Васильева А. Б., Бутузов В. Д.* Асимптотические разложения решений сингулярно возмущенных уравнений. М.: Наука, 1973. 272 с.
135. *Вершинин В. В., Киселев О. В.* Математическая модель реактора вытеснения с интегральным учетом тепловыделения (стационарные состояния, устойчивость): Препринт № 41 Ин-та математики СО АН СССР. Новосибирск, 1983. 26 с.
136. *Вестбрук Ч., Уртъев П.* Применение химической кинетики для определения критических параметров газовой детонации // Физика горения и взрыва. 1983. Т. 19. № 6. С. 65–76.
137. *Володин Ю. Е., Барелко В. В., Мержанов А. Г.* Стоячие тепловые волны состояния катализатора в реакциях окисления на платиновой нити // Хим. физика. 1982. Т. 1. № 5. С. 670–678.
138. *Володин Ю. Е., Барелко В. В., Хальзов П. И.* Неустойчивость стационарных состояний в процессах окисления  $H_2$  и смеси  $H_2 + NH_3$  на Pt // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 5. С. 1240–1248.
139. *Волокитин Е. П., Яблонский Г. С.* Динамика сложной каталитической реакции с учетом массообмена между поверхностью и объемом катализатора: Препринт Ин-та катализа СО АН СССР. Новосибирск, 1984. 20 с.
140. *Волькенштейн М. В., Гольдштейн Б. Н.* Применение теории графов к расчету сложных реакций // Доклады АН СССР. 1966. Т. 170. № 4. С. 963–965.
141. *Вольперт А. И.* Бифуркации волн, описываемых параболическими системами: Препринт ОИХФ АН СССР. Черногоровка, 1982. 56 с.
142. *Вольперт А. И.* Волновые решения параболических уравнений: Препринт ОИХФ АН СССР. Черногоровка, 1983. 48 с.
143. *Вольперт А. И.* Дифференциальные уравнения на графах // Матем. сб. 1972. Т. 88 (130). № 4(8). С. 587–588.
144. *Вольперт А. И.* Качественные методы исследования уравнений химической кинетики: Препринт ОИХФ АН СССР. Черногоровка, 1976.
145. *Вольперт А. И., Гельман Е. А., Иванова А. Н.* Некоторые вопросы качественной теории дифференциальных уравнений на графах: Препринт ОИХФ АН СССР. Черногоровка, 1975.

146. *Вольперт А. И., Гельман Е. А., Иванова А. Н.* Некоторые вопросы качественной теории уравнений химической кинетики // Химреактор-5. Уфа, 1974. Т. 3. С. 105–109.
147. *Вольперт А. И., Иванова А. Н.* О пространственно неоднородных решениях нелинейных диффузионных уравнений: Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1981. 33 с.
148. *Вольперт А. И., Худяев С. И.* Анализ в классах разрывных функций и уравнения математической физики. М.: Наука, 1975. 394 с.
149. *Вольперт В. А.* Бифуркация нестационарных режимов распространения волн: Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1982. 62 с.
150. *Вольперт В. А.* Некоторые вопросы устойчивости бегущих волн: Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1980. 30 с.
151. *Вольперт В. А., Вольперт А. И.* Бифуркации спиновых режимов распространения волн: Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1982. 24 с.
152. *Вольперт В. А., Хайкин Б. И., Худяев С. И.* Распространение волны горения при протекании двух независимых реакций // Проблемы технологического горения. Т. 1. Кинетика, термодинамика и теория горения. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1981. С. 110–113.
153. *Вольтер Б. В., Сальников И. Е.* Устойчивость режимов работы химических реакторов. М.: Химия, 1981. 198 с.
154. *Вукалович М. П., Новиков И. И.* Уравнение состояния реальных газов. М.; Л.: Гос. энерг. издат., 1988. 280 с.
155. *Гапонов-Грехов А. В., Рабинович М. И.* Л. И. Мандельштам и современная теория нелинейных колебаний и волн // Усп. физ. наук. 1979. Т. 128. № 4. С. 579–624.
156. *Гердт В. П., Тарасов О. В., Ширков Д. В.* Аналитические вычисления на ЭВМ в приложениях к физике и математике // Успехи физ. наук. 1980. Т. 130. № 1. С. 113–147.
157. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. Сер. Классики науки. М.: Наука, 1982. 584 с.
158. *Гилев С. Е., Горбань А. Н., Быков В. И., Яблонский Г. С.* Имитационное моделирование процессов на поверхности катализатора // Доклады АН СССР. 1982. Т. 242. № 6. С. 1413–1416.
159. *Гилмор Р.* Прикладная теория катастроф. М.: Мир, 1984. Т. 1. 350 с. Т. 2. 286 с.
160. *Гленсдорф П., Пригожин И.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. 280 с. 2-е изд. М.: УРСС, 2003.
161. *Гонковская В. Т., Мержанов А. Г.* Численное исследование кинетики и механизма окисления водорода: Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1982. 22 с.
162. *Гонтковская В. Т.* Кинетика неизометрических цепных реакций: Автореф. дис. ... док. физ.-мат. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1982.
163. *Горбань А. Н.* Априорные оценки области линейности кинетических уравнений // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. Vol. 10. № 1. P. 19–23.
164. *Горбань А. Н.* К проблеме граничных точек равновесия // React. Kinet. Catal. Lett. 1980. Vol. 15. № 3. P. 315–319.
165. *Горбань А. Н.* Медленные релаксации возмущенных систем: Препринт № 27. ВЦ СО АН СССР. Красноярск, 1980. 8 с.
166. *Горбань А. Н.* Методы качественного исследования уравнений химической кинетики // Числ. методы мех. сплошной среды. Новосибирск: ИТПМ СО АН СССР, 1979. Т. 10. № 1. С. 41–55.
167. *Горбань А. Н.* Обход равновесия. Термодинамический анализ уравнений химической кинетики. Новосибирск: Наука, 1985. 226 с.

168. Горбань А. Н., Быков В. И., Яблонский Г. С. Описание неизотермических реакций в рамках уравнений неидеальной химической кинетики // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 5. С. 1239–1248.
169. Горбань А. Н., Быков В. И., Яблонский Г. С. Очерки о химической релаксации. Новосибирск: Наука, 1986. 320 с.
170. Горбань А. Н., Быков В. И., Яблонский Г. С. Стационарные диссипативные структуры в реакции окисления СО на Pt // Гетерогенный катализ (труды IV Междунар. симп.). София: Изд-во БАН, 1979. С. 157–162.
171. Горбань А. Н., Елохин В. И., Чересиз В. М., Яблонский Г. С. Возможные кинетические причины медленной релаксации каталитических реакций // Нестационарные процессы в катализе. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР. 1979. С. 83–88.
172. Горбань А. Н., Каганович Б. М., Филиппов С. П. Термодинамические равновесия и экстремумы. Новосибирск: Наука, 2001. 296 с.
173. Горбань А. Н., Охонин В. А. и др. Несколько задач динамики сообществ: Препринт ИФ СО АН СССР. Красноярск, 1980. 52 с.
174. Горбань А. Н., Охонин В. А. и др. Простейшее уравнение математической экологии: Препринт ИЛ и Д СО АН СССР. Красноярск, 1982. 38 с.
175. Горбань А. Н., Саркисян Г. П. Закон действия масс для нелинейной многокомпонентной диффузии и соотношения между ее коэффициентами // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27, Вып. 2. 527 с.
176. Горбань А. Н., Саркисян Г. П., Быков В. И. О построении уравнений химической кинетики с учетом процессов нелинейной диффузии // Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий. Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1985. Т. 1. С. 69–73.
177. Горбань А. Н., Чересиз В. М. Медленные релаксации динамических систем и бифуркации  $\omega$ -предельных множеств // Доклады АН СССР. 1981. Т. 261. № 5. С. 1050–1054.
178. Горбань А. Н., Чересиз В. М. Медленные релаксации и бифуркации предельных множеств динамических систем: Препринт № 17. ВЦ СО АН СССР. Красноярск, 1980. 48 с.
179. Горбань А. Н., Яблонский Г. С., Быков В. И. Путь к равновесию // Математические проблемы химической термодинамики. Новосибирск: Наука, 1980. С. 37–47.
180. Горский В. Г. Планирование кинетических экспериментов. М.: Наука, 1984. 241 с.
181. Горский В. Г., Димитров В. И., Головичев В. И. Построение адекватной модели сложного химического процесса на основе анализа параметрической чувствительности // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 8. С. 1046–1053.
182. Григоров Л. Н. Лазерная флеш-десорбция — достижения и перспективы нового подхода к изучению нестационарной кинетики и детального механизма гетерогенно-каталитических процессов // Нестационарные процессы в катализе. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1983. Т. 1. С. 18–21.
183. Давиденко Д. Ф. О новом методе численного решения систем нелинейных уравнений // Доклады АН СССР. 1953. т. 88. № 4. С. 601–602.
184. Де Гроот С. Р., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964. 456 с.
185. Денисов Г. А. Теория ветвления и спиральные волны в системах «реакция + диффузия»: Препринт НИВЦ АН СССР. Пушкино, 1982. 20 с.
186. Денисов Е. Т. Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций. М.: Наука, 1971. 712 с.
187. Джонсон К. Численные методы в химии. М.: Мир, 1983. 504 с.

188. *Диканский А. С.* Уравнения диффузии с нелинейной кинетикой // Деп. ВИНТИ Пушкино: НИВЦ АН СССР, 1979. 89 с.
189. *Димитров В. И.* Простая кинетика. Новосибирск: Наука, 1982. 382 с.
190. *Димитров В. И., Быков В. И., Яблонский Г. С.* О характеристиках сложной химической реакции // Горение и взрыв. М.: Наука, 1977. С. 565–570.
191. Динамика химических и биологических систем / Под ред. В. И. Быкова. Новосибирск: Наука, 1989. 272 с.
192. Динамическая теория биологических популяций / Под ред. Р. А. Полуэктова. М.: Наука, 1974. 456 с.
193. *Добронец Б. С.* Интервальная математика: Учебн. пособие. Красноярск: КГУ, 2004. 216 с.
194. *Дорогов Н. Н., Цирлин А. М.* Применение метода усреднения Н. Н. Боголюбова для анализа циклических режимов химических реакторов // Динамические режимы в химии и химической технологии. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1979. С. 76–82.
195. *Дородницын Т. С., Еленин Г. Г.* Симметрия в решениях уравнений математической физики. М.: Знание, 1984. 64 с.
196. *Евстигнеев В. А., Яблонский Г. С.* Структурированная форма характеристического уравнения сложной химической реакции (линейный случай) // Теор. и эксперим. химия. 1982. Т. 18. № 1. С. 99–103.
197. *Евстигнеев В. А., Яблонский Г. С., Быков В. И.* Общая форма стационарного кинетического уравнения сложной каталитической реакции (многомаршрутный линейный механизм) // Доклады АН СССР. 1979. Т. 245. № 4. С. 871–874.
198. *Еленин Г. Г., Крылов В. В., Полежаев А. А., Чернавский Д. С.* Особенности формирования контрастных диссипативных структур // Доклады АН СССР. 1983. Т. 271. № 1. С. 84–88.
199. *Елохин В. И.* Исследование динамики модельных гетерогенно-каталитических реакций: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1981.
200. *Елохин В. И., Быков В. И., Слинко М. Г., Яблонский Г. С.* Некоторые вопросы динамики реакции окисления СО на платиновых катализаторах // Доклады АН СССР. 1978. Т. 238. № 3. С. 615–618.
201. *Елохин В. И., Яблонский Г. С.* Кинетическая модель и предсказание критических эффектов в реакции окисления окиси углерода на платиновых металлах // Труды V Межд. симп. по гетерогенному катализу. Варна: БАН, 1983. Т. 2. С. 169–174.
202. *Жаботинский А. М.* Концентрационные автоколебания. М.: Наука, 1974. 178 с.
203. *Жиляев А. М., Вольперт А. И., Шкадинский К. Г.* Бегущие волны, описываемые параболическим уравнением при наличии источника и конвективного члена: Препринт ОИХФ АН СССР. Черноголовка, 1985. 16 с.
204. *Жиляев А. М., Вольперт А. И., Шкадинский К. Г.* Исследование математической модели самоудерживающихся волн в подвижных активных средах // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 2. С. 267–271.
205. *Забрянский Е. И., Зарубин А. П.* Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив. М.: Химия, 1974. 280 с.
206. *Заде Л., Дезоер Ч.* Теория линейных систем. Метод пространства состояний. М.: Наука, 1970. С. 361.
207. *Замин А. И., Муравьев А. Г., Рубенкин Н. Ф.* Авт. свид. СССР. № 3904700. Бюллетень изобретений. 1973. Т. 34. № 1. С. 40.

208. *Зархин Ю. Г., Коваленко В. Н.* Нахождение решений системы двух алгебраических уравнений: Препринт НИ ВЦ АН СССР. Пушкино, 1978.
209. *Зеленяк Т. И., Слинько М. Г.* Динамика каталитических систем. 1; П // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 5. С. 1235–1248; 1977. Т. 18. № 6. С. 1548–1560.
210. *Зельдович Я. Б.* О единственности решений уравнений закона действующих масс // Физ. химии. 1938. Т. 11. № 5. С. 685–687.
211. *Зельдович Я. Б.* Пламя как пространственная структура химической реакции // Международный симпозиум по химической физике (тезисы докладов). М.: РИО ИХФ АН СССР, 1981. С. 30–35.
212. *Зельдович Я. Б., Барблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М.* Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 478 с.
213. *Зельдович Я. Б., Зыкин Ю. А.* К теории теплонапряженности. П. Учет теплопередачи в ходе реакции // Журн. техн. физики. 1941. Т. II. № 6. С. 501–508.
214. *Зельдович Я. Б., Лейпунский О. И., Либрович В. Б.* Теория нестационарного горения пороха. М.: Наука, 1975. 132 с.
215. *Зельдович Я. Б., Овчинников А. А.* Асимптотика приближения к равновесию и флуктуации концентрации // Письма в ЖЭТФ. 1977. Т. 26. № 8. С. 581–585.
216. *Зельнович Я. Б.* К теории теплонапряженности. Протекание экзотермической реакции в струе // Техн. физики. 1941. Т. II. № 6. С. 493–498.
217. *Змитренко Н. В., Михайлов А. П.* Инерция тепла. М.: Знание. 1982. 64 с.
218. *Золотарский И. А., Богдашев С. М., Матрос Ю. Ш.* Оптимизация периодических процессов на поверхности катализатора // Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Динамика процессов и аппаратов химической технологии». Черкассы: Отделение НИИ ТЭХИМа, 1985. С. 45–46.
219. *Зыков В. С.* Моделирование волновых процессов в возбудимых средах. М.: Наука, 1984. 220 с.
220. *Зыкин А. Г.* Теоретический и численный анализ кинетических закономерностей сложных гетерогенных каталитических реакций: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова. 1983.
221. *Зыкин А. Г., Снаговский Ю. С., Слинько М. Г.* Исследование динамических свойств гетерогенных каталитических систем. Замкнутая система, поверхность катализатора биографически неоднородна // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 4. С. 1031–1039.
222. *Иваницкий Г. Р., Кринский В. И., Сельков Е. Е.* Математическая биофизика клетки. М.: Наука, 1978. 312 с.
223. *Иванов В. П., Елохин В. И.* и др. Кинетическая модель реакции окисления СО на металлах платиновой группы // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 4. С. 1040–1047.
224. *Иванов В. П., Елохин В. И.* и др. Моделирование кинетических закономерностей реакции окисления углерода на металлах платиновой группы // Применение матем. методов и ЭВМ в каталитических исследованиях. IV Советско-французский семинар. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1979. С. 9–16.
225. *Иванова А. Н.* Условия единственности стационарного состояния кинетических систем, связанные со структурой схемы реакции // Кинетика и катализ. 1979. Т. 20. № 4. С. 1019–1028.
226. *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.

227. *Иванова А. Н., Тарнопольский Б. Л., Фурман Г. А.* Исследование автоколебаний скорости реакции гетерогенного окисления водорода в реакторе идеального смешения // *Кинетика и катализ.* 1983. Т. 24. № 1. С. 122–129.
228. *Иванова А. Н., Фурман Г. А., Быков В. И., Яблонский Г. С.* Каталитические механизмы с автоколебаниями скорости реакции // *Доклады АН СССР.* 1978. Т. 242. № 4. С. 872–875.
229. *Ивлева Т. П., Мержанов А. Г., Шкадинский К. Г.* О закономерностях спигового режима распространения фронта горения // *Физика горения и взрыва.* 1980. Т. 16. № 2. С. 3–10.
230. *Ивлева Т. П., Мержанов А. Г., Шкадинский К. Г.* Математическая модель спигового горения // *Доклады АН СССР.* 1978. Т. 239. № 5. С. 1086–1088.
231. *Исаев А. С., Хлебопрос Р. Г., Недорезов Л. В.* Динамика численности лесных насекомых. Новосибирск: Наука, 1984. 224 с.
232. *Исмагилов З. Р., Пилипенко В. И., Поповский В. В.* Особенности кинетики реакции окисления водорода на платиновой черни // *Кинетика-2.* Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1975. Т. 3. С. 58–63.
233. *Карнатовская Л. М., Бальжинимаев Б. С.* и др. Нестационарные характеристики реакции окисления двуокиси серы на ванадиевых катализаторах // *Нестационарные процессы в катализе.* Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1979. Т. I. С. 45–49.
234. *Касюто А., Кузнецов Ю. И.* и др. Кинетическая модель окисления окиси углерода // *Труды II Советско-французского семинара по матем. моделированию катал. проц. и реакторов.* Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1976. С. 11–30.
235. Катализаторы прогресса // *Газета «Правда».* 28 авг. 1985.
236. *Кафаров В. В., Ветохин В. Н., Бояринов А. И.* Программирование и вычислительные методы в химии и химической технологии. М.: Наука, 1972. 360 с.
237. *Кацман Л. А., Варгафтик М. Н.* и др. Вычисление констант скорости элементарных стадий в системах обратимых реакций по экспериментальным значениям времен химической релаксации // *Кинетика и катализ.* 1977. Т. 18. № 6. С. 1572–1575.
238. *Киперман С. Л.* Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964. 607 с.
239. *Киперман С. Л.* Кинетические аспекты реакций глубокого окисления органических соединений // *Там же.* С. 14–47.
240. *Киперман С. Л.* Кинетические проблемы в гетерогенном окислительном катализе // *Итоги науки и техники. Серия «Кинетика и катализ».* М.: ВИНТИ, 1979. Т. 6. С. 1–159.
241. *Киперман С. Л.* Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 348 с.
242. *Киперман С. Л.* Современные проблемы химической кинетики в гетерогенном катализе // *Кинетика и катализ.* 1982. Т. 23. № 6. С. 1429–1438.
243. *Киселев О. В., Матрос Ю. Ш.* Тепловой фронт в слое катализатора: Препринт Ин-та катализа СО АН СССР. Новосибирск, 1984. 57 с.
244. *Киттель Ч.* Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977. 336 с.
245. *Клибанов М. В., Слинько М. Г., Спивак С. И.* Применение теории графов к построению механизма и кинетических уравнений сложной химической реакции // *Управляемые системы.* Новосибирск: Наука, 1970. Вып. 7. С. 64–69.
246. *Климонтович Ю. Л.* Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 608 с.
247. *Колбановский Ю. А., Щипачев В. С.* и др. Импульсное сжатие газов в химии и технологии. М.: Наука, 1982. 240 с.

248. Колмогоров А. Н., Петровский И. Г., Пискунов Н. С. Исследование уравнения диффузии, соединенной с возрастанием количества вещества, и его применение к одной биологической проблеме // Бюл. МГУ. 1937. Сер. А. № 6 (перепечатано в кн.: Теория горения и взрыва. М.: Наука, 1981. С. 213–242).
249. Кольцов Н. И., Алексеев Б. В., Порфирьев Н. П. Релаксация скорости каталитической реакции, протекающей по нелинейному механизму // Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. № 6. С. 1416–1422.
250. Кольцова Э. М., Гордеев Л. С. Методы синергетики в химии и химической технологии. М.: Химия, 1999. 256 с.
251. Компаниец В. З., Овсянников В. А., Полак Л. С. Химические реакции в турбулентных потоках газа и плазмы. М.: Наука, 1979. 242 с.
252. Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций. М.: Наука, 1970. 320 с.
253. Корнейчук Г. П., Орлик С. Н. и др. Множественность стационарных состояний в реакции окисления СО на Pt // React. Kinet. Catal. Lett. 1981. Vol. 16. № 1. P. 97–101.
254. Красносельский М. А., Покровский А. В. Системы с гистерезисом. М.: Наука, 1983. 271 с.
255. Кудрямов С. П., Малинецкий Г. Г. Синергетика — теория самоорганизации. Идеи, методы, перспективы. М.: Знание. 1983. 64 с.
256. Кузнецов Ю. А. Одномерные сепаратрисы системы дифференциальных уравнений, зависящей от параметров // Материалы по математическому обеспечению ЭВМ. Вып. 8. Пушино: НИВЦ АН СССР, 1983. 48 с.
257. Курдюмов С. П. Собственные функции горения нелинейной среды и конструктивные законы построения ее организации // Современные проблемы математической физики и вычислительной математики. М.: Наука, 1982. С. 217–243.
258. Курош А. Г. Курс высшей алгебры. М.: Гос. изд. физ. мат. литер., 1963. 432 с.
259. Кучаев В. Л., Темкин М. И. Изучение механизма реакции водорода с кислородом с помощью вторичной ионно-ионной эмиссии // Кинетика и катализ. 1973. Т. 13. № 4. С. 1024–1032.
260. Кучанов С. И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия, 1978. 368 с.
261. Кытманов А. М. Об одной системе алгебраических уравнений, возникшей в химической кинетике // Многомерный комплексный анализ. Красноярск: ИФ СО АН СССР, 1985. С. 97–108.
262. Лазман М. З., Спивак С. И., Яблонский Г. С. Кинетический полином и задача определения связей между кинетическими константами при решении обратной задачи // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 4. С. 479–483.
263. Лазман М. З., Яблонский Г. С., Быков В. И. Стационарное кинетическое уравнение. Адсорбционный механизм каталитической реакции // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 3. С. 413–419.
264. Лазман М. З., Яблонский Г. С., Быков В. И. Стационарное кинетическое уравнение. Нелинейный одномаршрутный механизм // Хим. физика. 1983. Т. 2. № 2. С. 239–248.
265. Лазман М. З., Яблонский Г. С., Виноградова Г. М., Романов Л. Н. Применение кинетического полинома при описании стационарных зависимостей скорости реакций // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 5. С. 691–699.
266. Лазман М. З., Яблонский Г. С., Собянин В. А. Интерпретация изломов на кинетических зависимостях // Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. № 1. С. 67–72.
267. Ларькин Н. А., Новиков В. А., Яненко Н. Н. Нелинейные уравнения переменного типа. Новосибирск: Наука, 1983. 270 с.

268. *Лебедева М. И.* Применение метода малого параметра для обоснования принципа квазистационарных концентраций в химической кинетике: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1983.
269. *Левченко Л. П., Кулькова Н. В., Темкин М. И.* Переходные процессы при окислении этилена на серебре // *Кинетика и катализ.* 1976. Т. 17. № 6. С. 1542–1550.
270. *Леонтович М. А.* Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1983. 416 с.
271. *Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П.* Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 528 с.
272. *Ловачев Л. А.* Кинетика образования  $NO_x$  в метановоздушных пламенах // *Хим. физика.* 1983. Т. 2. № 8. С. 1085–1091.
273. *Лукьянов А. Т., Артюх Л. Ю., Ицкова П. Г.* Математическое моделирование задач теории горения. Алма-Ата: Наука Каз. ССР, 1981. 118 с.
274. *Макрус М., Минк Х.* Обзор по теории матриц и матричных неравенств. М.: Наука, 1972. 232 с.
275. *Максимов Ю. М., Мержанов А. Г., Пак А. Т., Кучин М. Н.* Режимы неустойчивого горения безгазовых систем // *Физика горения и взрыва.* 1981. Т. 17. № 4. С. 51–58.
276. *Малахов В. Ф.* Адсорбция кислорода на рекристаллизованной платине // *Там же.* С. 34–37.
277. *Малиновская О. А., Тимошенко В. И., Иванов Е. А.* О квазистационарности процесса в реакторе полного смешения // *Химреактор-5.* Уфа, 1974. Т. 1. С. 7–12.
278. *Мантяшян А. А., Бернатосян С. Г.* Явление осцилляций при окислении пропана, пропилена и их смесей // *Хим. физика.* 1983. Т. 2. № 8. С. 1064–1067.
279. *Марголис Л. Я.* Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977. 326 с.
280. *Маргулис М. А.* Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях. М.: Высшая школа. 198., 270 с.
281. *Марри Дж.* Нелинейные дифференциальные уравнения в биологии. Лекции о моделях. М.: Мир, 1983. 400 с.
282. *Марсен Дж., Мак-Кракен М.* Бифуркация рождения цикла и ее приложения. М.: Мир, 1980. 368 с.
283. *Маршинева В. И., Боресков Г. К.* Исследование автоколебаний скорости в реакции окисления окиси углерода кислородом на нанесенной на селикагель платине // *Кинетика и катализ.* 1984. Т. 25. № 4. С. 875–883.
284. *Маршинева В. И., Боресков Г. К., Яблонский Г. С., Ким В. Ф.* Исследование реакции окисления окиси углерода кислородом на платиновых катализаторах // *Кинетика и катализ.* 1984. Т. 25. № 3. С. 662–669.
285. *Математическая биология развития* / Под ред. А. И. Зотина, Е. В. Преснова. М.: Наука, 1982. 254 с.
286. *Математические методы в химии (ММХ-5). Тезисы докладов V Всесоюзн. конф. (Грозный, 1985).* Грозный: ГННИИ. 1985. 312 с.
287. *Математические методы в химической кинетике* / Под ред. В. И. Быкова. Новосибирск: Наука, 1990. 288 с.
288. *Математические методы химической термодинамики* // *Сб. трудов* / Под ред. Г. А. Коковина. Новосибирск: Наука, 1982. 224 с.
289. *Математические проблемы химической кинетики* / Под ред. К. И. Замараева, Г. С. Яблонского. Новосибирск: Наука, 1989. 336 с.
290. *Математические проблемы химической термодинамики* // *Сб. трудов* / Под ред. В. А. Михайлова, Г. А. Коковина. Новосибирск: Наука, 1980. 116 с.

291. Математическое моделирование химических реакторов // Сб. трудов / Под ред. Г. И. Марчука. Новосибирск: Наука, 1984. 162 с.
292. *Матрос Ю. Ш.* Перспективы использования нестационарных процессов в каталитических реакторах // ВХО им. Д. И. Менделеева. 1977. Т. 22. № 5. С. 576–580.
293. *Мержанов А. Г.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник / Под ред. акад. Я. М. Колтыркина. М.: Химия, 1983. С. 6–45.
294. *Мержанов А. Г., Дубовицкий Ф. И.* К теории стационарного горения пороха // Доклады АН СССР. 1954. Т. 129. № 1. С. 153–156.
295. *Мержанов А. Г., Филоненко А. К., Боровинская И. П.* Новые явления при горении конденсированных систем // Доклады АН СССР. 1973. Т. 208. № 4. С. 892–894.
296. Методы Монте-Карло в статистической физике. Ред. К. Биндер / Пер. с англ. под ред. Г. И. Марчука, Г. А. Михайлова. М.: Мир, 1982. 400 с.
297. *Миркес Е. М., Быков В. И.* О выпуклости термодинамических функций для не-изотермических условий // Журн. физ. химии. 1986. Т. 60. № 3. С. 732–734.
298. *Михайлов А. С., Упоров И. В.* Индуцированный шумом фазовый переход // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. № 7. С. 1958–1966.
299. *Михайлов А. С., Упоров И. В.* Критические явления в средах с размножением, распадом и диффузией // Усп. физ. наук. 1984. Т. 144. № 1. С. 79–112.
300. *Молчанов А. М.* Математические модели в экологии. Роль критических режимов // Математическое моделирование в биологии. М.: Наука, 1975. 160 с.
301. *Морозов В. А., Костров А. В.* Закономерности формирования гетерогенных катализаторов // Вопросы кинетики и катализа. Иваново, 1983. С. 25–30.
302. *Музыкантов В. С.* Основы изотопной кинетики // Всесоюзный семинар «Изотопные методы в изучении механизма катализа». Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1981. препринт № 1 А.
303. *Налбандян А. Б.* Механизм гетерогенного разветвления цепей в ряде гомогенных реакций окисления органических веществ // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 1. С. 108–122.
304. *Налбандян А. Б.* Роль гетерогенных факторов в реакции газофазного окисления альдегидов // Проблемы химической кинетики. М.: Наука, 1979. С. 267–281.
305. *Налбандян А. Б., Манташян А. А.* Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван: Изд-во АН Арм. ССР, 1975. 250 с.
306. *Нейгауз М. Г., Мостовая Е. М.* О методе решения обратной задачи химической кинетики в двух различных постановках // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 4. С. 805–812.
307. Нелинейные волны. Самоорганизация / Под ред. А. В. Гапонова-Грехова, М. И. Рабиновича. М.: Наука, 1983. 264 с.
308. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
309. *Новиков Е. А.* Явные методы для жестких систем. Новосибирск: Наука, 1997. 195 с.
310. *Новожилов Б. В.* Волновые процессы в химической физике. М.: Знание. 1986. 32 с.
311. *Новожилов Б. В.* Нестационарное горение твердых ракетных топлив. М.: Наука, 1973. 252 с.
312. *Опойцев В. И.* Нелинейная системостатика. М.: Наука, 1986. 248 с.
313. *Орлик С. Н.* Исследование стационарных и динамических свойств гетерогенной каталитической реакции окисления монооксида углерода: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Киев: ИФХ АН УССР им. Л. В. Писаржевского, 1982.

314. Орлов В. В. Условия возникновения неустойчивости в системах взаимодействующих подсистем и их приложение к задачам химической кинетики // Автоматика и телемеханика. 1980. № 10. С. 21–29.
315. Орлов В. Н., Розоноэр Л. И. Вариационный принцип для уравнений макроскопической динамики и его приложение в химической кинетике // ЖВМиМФ. 1981. Т. 21. № 5. С. 1192–1205.
316. Охонин В. А. О взаимосвязи некоторых свойств популяций и особей: Препринт ИЛ и Д СО АН СССР. 1978. 56 с.
317. Охонин В. А. Условия устойчивости генетической структуры популяций к действию естественного отбора // Биофизика. 1979. Т. 24. № 4. С. 784–786.
318. Пайерлс Р. Построение физических моделей // Усп. физ. наук. 1983. Т. 140. № 2. С. 315–332.
319. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985. 590 с.
320. Патент США 3533747 (1967).
321. Патент США 3738808 (1971).
322. Патент США 3738810 (1971).
323. Перегудов А. Н. Об асимптотическом поведении решения второй краевой задачи для квазилинейной параболической системы химической кинетики // Изв. АН СССР. Сер.: матем. 1981. Т. 45. № 1. С. 227–238.
324. Перлмуттер Д. Устойчивость химических реакторов. Ленинград: Химия. 1976. 240 с.
325. Печатников Е. Л., Барелко В. В. Существование устойчивых стационарных неоднородных состояний в процессах, описываемых нелинейным уравнением теплопроводности (диффузии) с гистерезисным источником // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 9. С. 1272–1275.
326. Печатников Е. Л., Барелко В. В., Шкадинский К. Г. К теории критических явлений инициирования гетерогенно-каталитических процессов локальным тепловым воздействием // Хим. физика. 1985. Т. 4. № 7. С. 981–988.
327. Полак Л. С. Неравновесная химическая кинетика и ее применение. М.: Наука, 1979. 248 с.
328. Полак Л. С., Гольденберг М. Я., Левицкий А. А. Вычислительные методы в химической кинетике. М.: Наука, 1984. 280 с.
329. Полак Л. С., Михайлов А. С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. М.: Наука, 1983. 286 с.
330. Полак Л. С., Овсянников А. А. и др. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975. 304 с.
331. Постон Т., Стьюарт И. Теория катастроф и ее приложения. М.: Мир, 1980. С. 228.
332. Пригожин И. От существующего к возникающему. Время и сложность в физических науках. М.: Наука, 1985. 328 с. 3-е изд. М.: КомКнига/URSS, 2006.
333. Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий. Тезисы докл. V Всесоюз. школы (Новосибирск, 1985). Новосибирск: ИНХ СО АН СССР, 1985. Т. 1–3. 209 с., 198 с., 176 с.
334. Прямые и обратные задачи в химической кинетике / Под ред. В. И. Быкова. Новосибирск: Наука, 1993. 288 с.
335. Пушкарева Т. П., Быков В. И. Параметрический анализ простейшей модели автоколебаний в реакции ассоциации: Препринт № 13 ВЦ СО АН СССР. Красноярск, 1985. 32 с.

336. *Пятницкий Ю. И., Стасевич В. П., Болдырева Н. А.* О критических явлениях и множественности стационарных состояний в гетерогенно-гомогенных окислительных реакциях // *Нестационарные процессы в катализе*. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1983. Т. 1. С. 57–60.
337. *Рабинович М. И.* Стохастические автоколебания и турбулентность // *Успехи физ. наук*. 1978. Т. 125. № 1. С. 123–168.
338. *Рабинович М. И., Трубецков Д. И.* Введение в теорию колебаний и волн. М.: Наука, 1984. 432 с.
339. *Разжевайкин В. Н.* О возникновении диссипативных структур в системах двух уравнений реакции—диффузии // *Доклады АН СССР*. 1980. Т. 255. № 6. С. 1321–1322.
340. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с.
341. *Розовский А. Я.* Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика. М.: Наука, 1980. 324 с.
342. *Розовский А. Я.* Кинетика топохимических реакций. М.: Химия, 1974. 256 с.
343. *Розовский А. Я.* Механизм и кинетика каталитической реакции в свете данных о химии поверхности // *Проблемы кинетики и катализа*. Глубокое каталитическое окисление углеводородов. Т. 18. М.: Наука, 1984. С. 80–89.
344. *Розоноэр Л. И.* Обмен и распределение ресурсов (сообщенный термодинамический подход). 1 // *Автоматика и телемеханика*. 1973. № 5. С. 115–132.
345. *Розоноэр Л. И.* Термодинамика необратимых процессов вдали от равновесия // *Термодинамика и кинетика биологических процессов*. М.: Наука, 1980. С. 169–186.
346. *Романовский Ю. М., Степанова Н. В., Чернавский Д. С.* Математическая биофизика. М.: Наука, 1984. 304 с.
347. *Рубин А. Б., Лытьева Н. Ф., Ризниченко Г. Ю.* Кинетика биологических процессов. М.: Изд-во МГУ. 1977. 329 с.
348. *Савченко А. С., Ярко Л. В., Рябчун А. А., Атрощенко В. И.* Взаимодействие аммиака с кислородом, адсорбированным на (111)-поверхности пленок платины // *Там же*. С. 26–29.
349. *Савченко В. И., Боресков Г. К., Калинин А. В.* О состоянии кислорода на поверхности металлов и каталитической активности в реакции окисления окиси углерода // *Кинетика и катализ*. 1983. Т. 24. № 5. С. 1154–1161.
350. *Саясов Ю. С., Васильева А. Б.* Обоснование и условие применимости метода квазистационарных концентраций Семенова—Боденштейна // *Физ. химии*. 1955. Т. 29. № 5. С. 802–817.
351. Сборник задач по теории автоматического регулирования и управления / Под ред. В. А. Бесекерского. М.: Наука, 1978. 482 с.
352. *Свирижев Ю. М., Логофет Д. О.* Устойчивость биологических сообществ. М.: Наука, 1978. 352 с.
353. *Семевский Ф. Н., Семенов С. М.* Математическое моделирование экологических процессов. Л.: Гидрометеоиздат, 1982. 280 с.
354. *Семенов Н. Н.* Кинетика сложных гомогенных реакций // *Физ. химии*. 1943. Т. 17. № 4. С. 187–214.
355. *Семенов Н. Н.* Развитие теории цепных реакций и теплового воспламенения. М.: Знание, 1969. 96 с.
356. *Семенов Н. Н.* Цепные реакции. Л.: Госхимиздат, 1934. 555 с.
357. Синергетика. Сб. статей / Пер. с англ.; Под ред. Б. Б. Кадомцева. М.: Мир, 1984. 248 с.

358. *Слинько М. Г.* Кинетическая модель как основа математического моделирования каталитических процессов // Теор. осн. хим. технологии. 1976. Т. 10. № 1. С. 137–146.
359. *Слинько М. Г.* Основные принципы математического моделирования каталитических процессов. Новосибирск: ИК СО РАН, 2004. 488 с.
360. *Слинько М. Г., Бесков В. С., Дубяга Н. А.*, О возможности существования нескольких режимов в кинетической области гетерогенных каталитических реакций // Доклады АН СССР. 1972. Т. 204. № 5. С. 1174–1177.
361. *Слинько М. Г., Бесков И. С., Вяткин Ю. Л., Иванов Е. А.* Число и устойчивость стационарных режимов на непористом зерне катализатора для сложной реакции // Доклады АН СССР. 1972. Т. 204. № 6. С. 1321–1324.
362. *Слинько М. Г., Быков В. И., Яблонский Г. С., Акрамов Т. А.* Множественность стационарных состояний гетерогенных каталитических реакций // Доклады АН СССР. 1976. Т. 226. № 4. С. 876–879.
363. *Слинько М. Г., Слинько М. М.* Автоколебания скорости гетерогенных каталитических реакций // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. № 6. С. 1421–1428.
364. *Слинько М. Г., Слинько М. М.* Автоколебания скорости гетерогенных каталитических реакций // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 4. С. 561–590.
365. *Слинько М. Г., Яблонский Г. С.* Динамика каталитических реакций // Проблемы кинетики и катализа. Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. Т. 17. М.: Наука, 1978. С. 154–169.
366. *Словецкий Д. И.* Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980. 310 с.
367. *Смейл С.* Дифференцируемые динамические системы // Усп. матем. наук. 1970. Т. 25. № 1. С. 113–185.
368. *Снаговский Ю. С.* Теоретические основы построения кинетических моделей сложных гетерогенных каталитических реакций: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1982.
369. *Снаговский Ю. С., Островский Г. М.* Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов. М.: Химия, 1976. 248 с.
370. *Солоухин Р. И.* Ударные волны и детонация в газах. М: Физматгиз, 1963. 220 с.
371. *Спивак С. И.* Информативность эксперимента и проблема неединственности решения обратных задач химической кинетики: Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. Черноголовка: ИХФ АН СССР, 1984.
372. *Спивак С. И., Варфоломеев С. Д.* Неединственность решений обратных задач кинетики ферментативных реакций // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 12. С. 3040–3047.
373. Справочное пособие по теории систем автоматического регулирования и управления. Минск: Высшая школа, 1973. 284 с.
374. *Степанский А. Ю., Яблонский Г. С., Быков В. И.* Исследование зависимостей характеристик процесса холоднотламенного окисления углеводородных смесей от их октановых чисел // Физ. горения и взрыва. 1982. т. 18. № 1. С. 57–61.
375. *Степанский Я. Ю., Евмененко Н. П.* и др. Корреляция между октановым числом и некоторыми параметрами окисления бензинов // Химия и технол. топлив и масел. 1980. № 8. С. 54–56.
376. Странные аттракторы. Сб. статей / Пер. с англ.; Под. ред. Я. Г. Синая, Л. П. Шильникова. М.: Мир, 1981. 254 с.
377. *Стратонович Р. Л.* Неравновесная нелинейная термодинамика. М.: Наука, 1985. 420 с.

378. *Темкин М. И.* Кинетика гетерогенных каталитических реакций // ВХО им. Д. И. Менделеева. 1975. Т. 20. № 1. С. 7–14.
379. *Темкин М. И.* Кинетика сложных реакций // Научные основы подбора и производства катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1964. С. 46–52.
380. *Темкин М. И.* Кинетика сложных реакций // Труды III Всесоюзной конференции по химическим реакторам. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1966. Т. 4. С. 628–646.
381. *Темкин М. И.* Кинетика стационарных реакций // Доклады АН СССР. 1963. Т. 152. № 1. С. 156–159.
382. *Темкин М. И.* Кинетика стационарных сложных реакций // Механизм и кинетика сложных каталитических реакций. М.: Наука, 1970. С. 57–72.
383. *Темкин М. И.* О кинетике гетерогенно-каталитических реакций // Теор. основы хим. технологии. 1975. Т. 9. № 3. С. 387–391.
384. *Темкин М. И.* Переходное состояние в поверхностных реакциях // Физ. химии. 1938. Т. 11. № 2. С. 169–189.
385. *Темкин М. И.* Релаксация скорости двухстадийной каталитической реакции // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 5. С. 1095–1099.
386. Термодинамика и кинетика биологических процессов / Под ред. А. И. Зотина. М.: Наука, 1980. 400 с.
387. *Тихонов А. Н., Васильева А. Б., Свешников А. Г.* Дифференциальные уравнения. М.: Наука, 1980. 232 с.
388. *Товбин Ю. К., Черкасов А. В.* Влияние неидеальности адсорбционной системы на число стационарных решений простейшего каталитического процесса // Теор. и экперим. химия. 1984. Т. 20. № 4. С. 507–512.
389. *Томпсон Дж. М. Т.* Неустойчивости и катастрофы в науке и технике. М.: Мир, 1985. 254 с.
390. *Тоуб М.* Механизмы неорганических реакций. М.: Мир, 1975. 320 с.
391. *Уэй Дж., Претер Ч.* Структура и анализ сложных реакционных систем // Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции. М.: Мир, 1965. С. 68–280.
392. *Фадеев С. И.* и др. Пакет программ «СТЕР» для численного исследования систем нелинейных уравнений: Учебн. пособие. Новосибирск: НГУ, 1998. 189 с.
393. Физико-химические процессы в неравновесной термоаэродинамике // Сб. научн. тредов / Под ред. Р. И. Солоухина. Минск: ИТМО АН БССР, 1985. 172 с.
394. *Франк-Каменецкий Д. А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
395. *Федоров А. Я., Глузман С. С.* Исследование структурной устойчивости комплексно сбалансированных кинетических систем // Математические методы в химии. Т. 2. Качественные методы. Ярославль; Ростов Великий. 1979. С. 26–29.
396. *Хазин Л. Г., Шноль Э. Э.* Устойчивость критических положений равновесия. Пушкино: ОНТИ НЦБИ АН СССР, 1985. 216 с.
397. *Хайкин Б. И., Худяев С. И.* О неединственности температуры и скорости горения при протекании конкурирующих реакций // Доклады АН СССР. 1979. Т. 245. № 1. С. 155–158.
398. *Хакен Г.* Синергетика. Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. М.: Мир, 1985. 422 с.
399. *Хакен Г.* Синергетика. М.: Мир, 1980. 406 с.
400. *Хейвуд Р.* Термодинамика равновесных процессов. М.: Мир, 1983. 492 с.

401. *Хибник А. И.* Исследование критических явлений в задачах биологической кинетики: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Пушино: Ин-т биологич. физики АН СССР, 1984. 16 с.
402. *Хибник А. И.* О вычислительных алгоритмах исследования нелинейных колебаний // IX Междунар. конф. по нелинейным колебаниям. Т. 2. Качественные методы теории нелинейных колебаний. Киев: Наукова думка, 1984. С. 396–398.
403. *Хибник А. И.* Периодические решения системы дифференциальных уравнений. Алгоритмы на ФОРТРАНе. Материалы по матем. обеспечению ЭВМ. Вып. 5. Пушино: ОНТИ НЦБИ АН СССР, 1979. 79 с.
404. *Хибник А. И., Борисюк Р.* Исследование стационарных и автоколебательных режимов в одной модели каталитической реакции // Нестационарные процессы в катализаторе. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1983. Т. 1. С. 61–64.
405. *Хибник А. И., Быков В. И., Яблонский Г. С.* Параметрический портрет каталитического осциллятора: Препринт. Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1986. 30 с.
406. *Хибник А. И., Шноль Э. Э.* Программы для качественного исследования дифференциальных уравнений: Препринт НИ ВЦ СО АН СССР. Пушино, 1982. 16 с.
407. Химическая и биологическая кинетика / Под ред. Н. М. Эмануэля, И. В. Березина, С. Д. Варфоломеева. М.: Изд-во МГУ, 1983. 296 с.
408. *Холоднюк М., Клич М., Кубичек М., Марек М.* Методы анализа нелинейных математических моделей. М.: Мир, 1991. 398 с.
409. *Хориути Дз.* Как найти кинетическое уравнение обратной реакции? // Проблемы физической химии. Тр. НИФТИ им. Л. Я. Карпова. М., 1959. Вып. 2. С. 39–49.
410. *Христиансен Е.* Выяснение механизма реакций при помощи метода промежуточных соединений в квазистационарных концентрациях // Катализ. Исследование гетерогенных реакций. М.: Изд-во ин. лит., 1956. С. 135–237.
411. *Хэссард Б., Казаринов Н., Вэн И.* Теория и приложение бифуркации рождения цикла. М.: Мир, 1985. 280 с.
412. *Цирлин А. М.* Оптимальные циклы и циклические режимы. М.: Энергоатомиздат, 1985. 265 с.
413. *Чумаков Г. А., Слинько М. Г.* Кинетическая турбулентность (хаос) скорости реакции взаимодействия водорода с кислородом на металлических катализаторах // Доклады АН СССР. 1982. Т. 266. № 5. С. 1194–1197.
414. *Чумаков Г. А., Слинько М. Г., Беляев В. Д.* Сложные изменения скорости гетерогенных каталитических реакций // Доклады АН СССР. 1980. Т. 253. № 3. С. 653–658.
415. *Чумаков Г. А., Слинько М. М., Беляев В. Д., Слинько М. Г.* Кинетическая модель автоколебательной гетерогенной реакции // Доклады АН СССР. 1977. Т. 234. № 2. С. 399–402.
416. *Чумаченко В. А., Матрос Ю. Ш., Яблонский Г. С., Оружейников А. М.* Анализ инерционных свойств каталитической поверхности // Всесоюзн. школа-семинар «Нестационарный катализ-1». Черногоровка: ОИХФ АН СССР, 1979. С. 42–45.
417. *Чумаченко В. А., Оружейников А. И., Матрос Ю. Ш.* Описание релаксации скорости гетерогенной каталитической реакции // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. № 6. С. 1479–1486.
418. *Шильников Л. П.* Теория бифуркаций динамических систем и опасные границы // Доклады АН СССР. 1975. Т. 224. № 5. С. 1046–1049.
419. *Шноль С. Э.* Макроскопические флуктуации с дискретным распределением амплитуд в процессах различной физической природы // Там же. С. 130–201.

420. *Штерн В. Н.* Динамика против термодинамики (новые результаты в теории хаоса): Препринт 141–86. Новосибирск: ИТФ СО АН СССР, 1986. 34 с.
421. *Штерн В. Я.* Механизм окисления углеводов в газовой фазе. М.: Изд-во СССР, 1980. 286 с.
422. *Шуб Ф. С., Зыскин А. Г., Слинко М. Г., Снаговский Ю. С., Темкин М. И.* Исследование релаксации скорости гетерогенных каталитических реакций. 1. Двухстадийная реакция на однородной поверхности; 2. Двухстадийная реакция на неоднородной поверхности // *Кинетика и катализ.* 1979. Т. 20. № 2. С. 334–340; 1980. Т. 21. № 2. С. 396–401.
423. *Щетинков Е. С.* Физика горения газов. М.: Наука, 1965. 740 с.
424. Эволюционное моделирование и кинетика / Под ред. Ю. И. Шокина. 1992. 248 с.
425. Экспериментальные методы химической кинетики / Под ред. Н. М. Эмануэля, Г. Б. Сергеева. М.: Высшая школа, 1980. 376 с.
426. *Эмануэль Н. М.* Химическая и биологическая кинетика // *Успехи химии.* 1981. Т. 50. № 10. С. 1721–1809.
427. *Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.* Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1984. 464 с.
428. *Эпштейн И. Р., Кастин К., де Кеннер П., Орбан М.* Колебательные химические реакции // *В мире науки.* 1983. № 5. С. 72–81.
429. *Южаков А. П., Цих А. К.* О кратности нуля системы голоморфных функций // *Сиб. Мат. Журн.* 1978. Т. 19. № 3. С. 693–701.
430. *Яблонский Г. С., Быков В. И.* Анализ стационарных кинетических характеристик  $n$ -стадийной одномолекулярной каталитической реакции (линейный механизм) // *Теор. и эксперим. химия.* 1978. Т. 14. № 4. С. 529–533.
431. *Яблонский Г. С., Быков В. И.* Анализ структуры кинетического уравнения сложной каталитической реакции (линейный одномолекулярный механизм) // *Теор. и эксперим. химия.* 1979. Т. 15. № 1. С. 41–45.
432. *Яблонский Г. С., Быков В. И.* Структурированные кинетические уравнения сложных каталитических реакций // *Доклады АН СССР.* 1977. Т. 238. № 3 С. 645–648.
433. *Яблонский Г. С., Быков В. И.* Температурные зависимости стационарной скорости  $n$ -стадийной одномолекулярной каталитической реакции // *Теор. и эксперим. химия.* 1978. Т. 14. № 4. С. 467–473.
434. *Яблонский Г. С., Быков В. И.* Упрощенная форма записи кинетического уравнения  $n$ -стадийной одномолекулярной каталитической реакции // *Доклады АН СССР.* 1977. Т. 233. № 4. С. 642–647.
435. *Яблонский Г. С., Быков В. И.* Упрощенная форма записи кинетического уравнения сложной каталитической реакции с одномолекулярным механизмом // *Кинетика и катализ.* 1977. Т. 18. № 6. С. 1561–1567.
436. *Яблонский Г. С., Быков В. И., Горбань А. Н.* Кинетические модели каталитических реакций. Новосибирск: Наука, 1983. 254 с.
437. *Яблонский Г. С., Быков В. И., Елохин В. И.* Кинетика модельных реакций гетерогенного катализа. Новосибирск: Наука, 1984. 224 с.
438. *Яблонский Г. С., Быков В. И., Слинко М. Г., Кузнецов Ю. И.* Анализ стационарных режимов реакции окисления СО на Pt // *Доклады АН СССР.* 1976. Т. 229. № 4. С. 917–919.
439. *Яблонский Г. С., Евстигнеев В. А., Носков А. С.* Анализ общей формы стационарного кинетического уравнения сложной каталитической реакции // *Кинетика и катализ.* 1981. Т. 22. № 3. С. 738–743.

440. Яблонский Г. С., Лазман М. З., Быков В. И. Кинетический полином, молекулярность и кратность // Доклады АН СССР. 1983. Т. 269. № 1. С. 166–168.
441. Acrivos A., Bowen J. R., Oppenheim A. K. Singular perturbation refinement to quasi-steady approximation in chemical kinetics // Chem. Eng. Sci. 1963. Vol. 18. № 3. P. 177–188.
442. Aris R. A mathematical aspects of chemical reactions // Ind. Eng. Chem. 1969. Vol. 61. № 1. P. 17–24.
443. Aris R. The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalyts. Oxford: Clarendon Press, 1975. Vol. 1. 442 p. Vol. 2. 217 p.
444. Aris R. Chemical reactors and some bifurcation phenomena // Annals of the N. Y. Acad. of Sci. 1979. Vol. 316. P. 314–331.
445. Baiker A., Richarz W. Instationare Betriebsart in der heterogenen Katalyse // Chimia. Zurich. 1976. B. 30. № 11. S. 502–508.
446. Bailey J. E. Periodic operation of chemical reactors: a review // Chem. Ind. Comm. 1973. Vol. 1. № 3. P. 111–124.
447. Balakotiah V., Luss D. Global analysis of the multiplicity features of multi-reaction lumped — parameter systems // Chem. Eng. Sci. 1984. Vol. 39. № 5. P. 865–881.
448. Barelko V. V., Beibutian V. M., Volodin Yu. E., Zeldovich Ya. B. Thermal waves and non-uniform steady states in a Fe + H<sub>2</sub> system // Chem. Eng. Sci. 1983. Vol. 38. № 11. P. 1775–1780.
449. Bennett C. The transient method and elementary steps in heterogeneous catalysis // Catal. Rev. Sci. Eng. 1976. Vol. 13. № 2. P. 121–148.
450. Beusch H., Fieguth P., Wicke E. Termische und kinetische verursachte Instabilitäten in Reaktionsverhalten einzelner Katalysatorkorner // Chem. Ing. Techn. 1972. Bd. 44. № 6. S. 445–451.
451. Boyd R. K. Detailed balance in a chemical kinetics as a consequence of microscopic reversibility // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 60. № 6. P. 1214–1220.
452. Boyd R. K. Macroscopic and microscopic restrictions on chemical kinetics // Chem. Reviews. 1977. Vol. 77. № 1. P. 98–119.
453. Brown N. J., Shefer R. W., Roblen F. High-temperature oxidation of H on a platinum catalyst // Comb. and Flame. 1983. Vol. 51. № 3. P. 263–278.
454. Bruno C., Walsh P. M. Catalytic combustion of propane/air mixtures on Platinum // Comb. sci. and Technol. 1983. Vol. 31. № 1–2. P. 43–74.
455. Bykov V. I., Gorban' A. N. Simplest model of self-oscillations in association reactions // React. Kinet. Catal. Lett. 1985. Vol. 27. № 1. P. 153–155.
456. Bykov V. I., Chumakov G. A., Elokhin V. I., Yablonskii G. S. Dynamic properties of a heterogeneous catalytic reaction with several steady states // React. Kinet. Catal. Lett. 1976. Vol. 4. № 4. P. 397–403.
457. Bykov V. I., Elokhin V. I., Yablonskii G. S. The simplest catalytic mechanism permitting several steady states of the surface // React. Kinet. Catal. Lett. 1976. Vol. 4. № 2. P. 191–198.
458. Bykov V. I., Gorban A. N., Dimitrov V. I. Marcelinde Donder kinetics near equilibrium // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. Vol. 12. № 1. P. 19–23.
459. 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. Vol. 20. № 3–4. P. 261–265.
460. Bykov V. I., Ivanova A. N., Yablonskii G. S. On one class of kinetic models of oscillatory catalytic reactions // Kinetics of Physico chem. Oscillations / Disc. Meeting. Aachen. 1979. Vol. 2. P. 468–476.

461. *Bykov V. I., Ivanov A. A., Yablonskii G. S.* Influence of an additional route on the rate of a catalytic reaction // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1979. Vol. 12. № 4. P. 512–524.
462. *Bykov V. I., Kamenshchikov L. P., Yablonskii G. S.* On a diffusion model of a catalytic reaction // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1979. Vol. 12. № 4. P. 503–508.
463. *Bykov V. I., Yablonskii G. S.* Simplest model of catalytic oscillator // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1981. Vol. 16. № 4. P. 377–384.
464. *Bykov V. I., Yablonskii G. S.* Steady state multiplicity in heterogeneous catalytic reactions // *Int. Chem. Eng.* 1981. Vol. 21. № 1. P. 142–155 (Errata in: *Int. Chem. Eng.* 1981. Vol. 21. № 4. P. 715–717).
465. *Bykov V. I., Yablonskii G. S.* Steady states and dynamic characteristics of two-center mechanisms of catalytic reactions // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1981. Vol. 17. № 1–2. P. 29–34.
466. *Bykov V. I., Yablonskii G. S., Kumbilieva-Buda K.* Influence of the number of active sites on kinetic characteristics // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1979. Vol. 11. № 2. P. 97–101.
467. *Bykov V. I., Yablonskii G. S., Elokhin V. I.* Steady state multiplicity of the kinetic model of CO oxidation reaction // *Surface Sci.* 1981. Vol. 107. № 2. P. 1334–1338.
468. *Bykov V. I., Yablonskii G. S., Kuznetsova I. V.* Simple catalytic mechanism permitting a multiplicity of catalyst steady states // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1979. Vol. 10. № 4. P. 307–310.
469. *Castner D. G., Somorjai G. A.* Surface structures of adsorbed gases on solid surface. A tabulation of data reported by low-energy electron diffusion studies // *Chem. Rev.* 1979. Vol. 79. № 3. P. 233–252.
470. *Chereziz V. M., Yablonskii G. S.* Estimation of relaxation times for chemical kinetic equation (linear case) // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1983. Vol. 22. № 2. P. 69–73.
471. *Clarke B. L.* Stability of complex reaction networks // *Adv. in chem. phys.* / Ed. I. Prigogine, S. A. Rice. John Wiley and Sons. Inc. 1980. Vol. 43. P. 7–215.
472. *Cohen D. S., Keener J.* Multiplicity and stability of oscillatory states in a CSTR with exothermic reactions  $A \rightarrow B \rightarrow C$  // *Chem. Eng. Sci.* 1976. Vol. 31. № 1. P. 115–130.
473. *Cox M. P., Ertl G., Imbihl K., Rustig J.* Non-equilibrium surface phase transition during the catalytic oxidation of CO on Pt // *Surface Sci.* 1983. Vol. 134. № 2. P. L517–L523.
474. *Edelson D., Allara D.* Parametrization of complex reaction system: model fitting vs. fundamental kinetics // *A. I. Ch. E. Journal.* 1973. Vol. 19. № 3. P. 638–639.
475. *Eigenberger G.* Kinetics instabilities in heterogeneously catalyzed reactions // *Chem. Eng. Sci.* 1978. Vol. 33. № 9. P. 1263–1268.
476. *Elokhin V. I., Yablonskii G. S., Gorban A. N.* Dynamics of chemical reactions and non-physical steady states // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1980. Vol. 15. № 2. P. 245–250.
477. *Feinberg M.* On chemical kinetics of a certain class // *Arch. Rat. Mech. Anal.* 1972. Vol. 46. № 1. P. 1–41.
478. *Furusawa T., Suzuki M., Smith J. M.* Rate parameters in heterogeneous catalysis by pulse techniques // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1976. Vol. 13. № 1. P. 43–76.
479. *Gilles E. D., Eigenberger G., Ruppel W.* Relaxation oscillations in chemical reactors // *AICh. Journal.* 1978. Vol. 24. № 5. P. 912–920.
480. *Golchet A., White J. M.* Rates and coverages in the low pressures Pt-catalyzed oxidation of CO // *J. of Catal.* 1978. Vol. 53. № 2. P. 245–249.
481. *Gorban A. N., Bykov V. I., Yablonskii G. S.* Macroscopic clusters induced by diffusion in catalytic oxidation reactions // *Chem. Eng. Sci.* 1980. Vol. 35. № 11. P. 2351–2352.
482. *Gorban A. N., Dimitrov V. I., Yablonskii G. S.* A qualitative analysis of homogeneous hydrogen oxydation // *6th Int. Symp. on Combustion Processes, Karpach.* 1979. P. 26–37.

483. *Grechannikov A. N., Yablonskii G. S.* Analysis of fluctuations in chemical reaction with several steady states // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1982. Vol. 19. № 3–4. P. 321–325.
484. *Harold M. P., Luss D.* An experimental study of steady-state multiplicity features of two parallel catalytic reaction // *Chem. Eng. Sci.* 1985. Vol. 40. № 1. P. 39–52.
485. *Hirai K., Sawai N.* A general criterion for jump resonance of nonlinear control systems // *IEEJ. Automat. Controls.* 1978. Vol. 23. № 5. P. 986–901.
486. *Hischke G. von, Ohlmann G.* Untersuchungen zur Kinetik und zum Mechanismus der Isooctanoxidation // *Z. Phys. Chem. Leipzig.* 1980. Vol. 286. № 3. S. 555–572.
487. *Hlavacek V., Rompay P. van.* Current problems of multiplicity, stability and sensitivity of states in chemically reacting systems // *Chem. Eng. Sci.* 1981. Vol. 36. № 10. P. 1587–1597.
488. *Hlavacek V., Votruba J.* Hysteresis and periodic activity behavior in catalytic reactors // *Adv. in Catalysis.* 1978. Vol. 27. № 1. P. 59–96.
489. *Horiuti J.* Stoichiometrische Zahlen und die Kinetik der chemischen Reaktionen // *J. Res. Inst. Catalysis. Hokkaido Univ.* 1957. Vol. 5. № 1. P. 1–26.
490. *Horiuti J.* Theory of reaction rate // *Iwanami Physics Series.* 1940. Vol. 10. № 1. P. 2–26.
491. *Horiuti J., Nakamura T.* Stoichiometric number and the theory of steady reaction // *Z. Phys. Chem; Neue Folge.* 1957. B. 11 S. 358–365.
492. *Horn F.* Necessary and sufficient conditions for complex balancing // *Arch. Rat. Mech. Anal.* 1973. Vol. 49. № 3. P. 172–186.
493. *Horn F.* On a connexion between stability and graphs in chemical kinetics. I;II;III // *R. Soc. Lond.* 1973. Vol. A334. P. 299–312; P. 313–330; P. 331–342.
494. *Horn F., Jackson R.* General mass action kinetics // *Arch. Rat. Mech. Anal.* 1972. Vol. 47. № 2. P. 81–116.
495. *Horn F., Lin R. C.* Periodic process: a variational approach // *Ind. Chem; Proc. Des. Develop.* 1967. Vol. 6. № 1. P. 21–30.
496. *Hosten L. H., Froment G. F.* Kinetically induced unstable behaviour in heterogeneously catalyzed reactions // *Chem. Eng. Sci.* 1985. Vol. 40. № 7. P. 1273–1285.
497. *Hugo P., Jakubith M.* Dynamisches Verhalten und Kinetik der Kohlenmonoxid-Oxidation am Platin-Katalysator // *Chem. Ing. Techn.* 1972. Bd. 44. № 6. S. 383–387.
498. IV Междунар. конф. по применению ЭВМ в химии и химическом образовании. Тезисы докл. (Новосибирск, 1978). Новосибирск: НИОХ СО АН СССР, 1978. 132 с.
499. IX Международная конференция по нелинейным колебаниям: В 3-х т. / Под ред. Ю. А. Митропольского. Киев: Наукова думка. 1984.
500. *Instabilities, bifurcations and fluctuations in chemical systems* / Ed. by L. E. Reichl and W. C. Schieve. Un. of Texas Press. Austin. 1982. 438 p.
501. *Ivanov E. A., Chumakov G. A., Slinko M. G.* Isothermal sustained oscillations due to the influence of adsorbed species on the catalytic reaction rate // *Chem. Eng. Sci.* 1980. Vol. 35. № 4. P. 795–803.
502. *Jayaraman V. K., Ravikumar V., Kulkarni B. D.* Isothermal multiplicity on catalytic surface: application to CO oxidation // *Chem. Eng. Sci.* 1981. Vol. 36. № 10. P. 1731–1734.
503. *Jensen K. F., Ray W. H.* A microscope model for catalytic surfaces. I. Catalytic wires and gauzes; 2. Supported catalysts // *Chem. Eng. Sci.* 1980. Vol. 35. № 12. P. 2439–2457; Vol. 37. № 9. P. 1387–1410.
504. *Kahlert C., Rossler O. E., Varma A.* Chaos in a continuous stirred tank reactor with two consecutive first-order reactions, one exo, one endothermic // *Modelling of Chem. React. Syst. (Proc. of an Intern. Workshop. Heidelberg. F. R. G. Sept. 1980)* Ed.

- K. H. Ebert, P. Deuflhand, W. Jager. Springer Verlag. Berlin; Heidelberg; N. Y., 1981. P. 355–365.
505. Kinetics of Physicochemical Oscillations / Disc. meeting. Aachen. 1979. Vol. 1–3.
506. King E. General rate equation governed by a single relaxation time // J. Chem. Educ. 1979. Vol. 56. № 4. P. 580–582.
507. Kobayashi M., Kobayashi H. Application of transient response method to the study of heterogeneous catalysts // J. Catalysis. 1972. Vol. 27. № 1. P. 100–119.
508. Krambeck F. J. The mathematical structure of chemical kinetics in homogeneous single-phase systems // Arch. Rat. Mech. Anal., 1970. Vol. 38. № 5. P. 317–247.
509. Kubicek M., Marek M. Computation methods in bifurcation theory and dissipative structures. New York, Berlin, Tokyo: Springer Verlag. 1983. 243 p.
510. Kubicek M. Dependence of solution of nonlinear systems on a parameter // ACM Trans. on Math. Software. 1976. Vol. 2. № 1. P. 98–107.
511. Kumbilieva-Buda K., Bykov V. I., Peshev O. Steady states of threestep heterogeneous reactions on a decaying catalyst // React. Kinet. Catal. Lett. 1977. Vol. 6. № 3. P. 293–300.
512. Lasard D. Rapport de Recherche. Univ. de Pottiers. 1979. № 2. Math. P. 110–120.
513. Luberas G., Kusza B., Bailey J. E. Bifurcation from the potential field analog of some chemical systems // Chem. Eng. Sci. 1985. Vol. 40. № 9. P. 1679–1687.
514. Lynch D. T., Wanke S. E. Examination of a model for oscillating heterogeneously catalyzed reactions // The Canad. J. of Chem. Eng. 1981. Vol. 59. № 12. P. 766–770.
515. Oster G. F. Perelson A. S. Chemical reaction dynamics. Part 1: geometrical structure // Arch. Rat. Mech. Anal. 1974. Vol. 55. № 3. P. 230–274.
516. Othmer H. G. Nonuniqueness of equilibria in closed reacting system. Chem. Eng. Sci. 1976. Vol. 31. № 9. P. 993–1002.
517. Perelson A. S. Oster G. F. Chemical reaction dynamics. Part 2: reaction networks // Arch. Rat. Mech. Anal. 1974. Vol. 57. № 1. P. 31–98.
518. Pismen L. M. Dynamics of lumped chemically reacting systems near singular bifurcation points // Chem. Eng. Sci. 1985. Vol. 40. № 6. P. 905–916.
519. Renken A. Unsteady-state operation of continuous reactors // Int. Chem. Eng. 1984. Vol. 24. № 2. P. 202–213.
520. Rysselberghe P. van. Reaction rates and affinities // J. Chem. Phys. 1958. Vol. 29. № 3. P. 640–642.
521. Scheintuch M., Schmitz R. A. Oscillations in catalytic reactions // Catal. Rev. Sci. Eng. 1977. Vol. 15(1). P. 107–172.
522. Scheintuch M. Nonlinear kinetics in catalytic oxidation reaction: periodic and aperiodic behaviour and structure sensitivity // J. Catal. 1985. Vol. 96. № 2. P. 326–346.
523. Takoudis C. G., Schmidt L. D., Aris R. Isothermal sustained oscillations in a very simple surface reaction // Surface Sci. 1981. Vol. 105. № 1. P. 325–333.
524. Takoudis C. G., Schmidt L. D., Aris R. Multiple steady states in reaction controlled surface catalyzed reactions // Chem. Eng. Sci. 1981. Vol. 36. № 2. P. 337–346.
525. Temkin M. I. The kinetics of some industrial heterogeneous catalytic reactions // Adv. in Catalysis. 1979. Vol. 25. P. 173–291.
526. Uppal A., Ray W. H., Poore A. B. On the dynamic behavior of continuous stirred tank reactors // Chem. Eng. Sci. 1976. Vol. 31. № 2. P. 205–221.
527. VI Всесоюзн. конф. «Использование вычислительных машин в химических исследованиях и спектроскопии молекул». Тезисы докл. (Новосибирск, 1983). Новосибирск: НИОХ СО АН СССР, 1983. 290 с.

528. *Varghese Ph., Garberry J. J., Wolf E. E.* Spurious limit cycles and related phenomena during CO oxidation on supported platinum // *J. of Catalysis*. 1978. Vol. 55. № 1, P. 76–88.
529. *Wainwright M. S., Hoffman T. W.* The oxidation of ortho-xylene on vanadium pentoxide catalyst // *Can. J. Chem. Eng.* 1977. Vol. 55. № 5. P. 552–564.
530. *Wallwork D., Perelson A. S.* Restrictions on chemical kinetics models // *J. Chem. Phys.* 1976. Vol. 65. № 1. P. 284–292.
531. *Wey J.* Axiomatic treatment of chemical reaction systems // *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 36. № 6. P. 1578–1584.
532. *Yablonskii G. S., Cheresiz V. V.* Four types of relaxation in chemical kinetics (linear case) // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1984. Vol. 24. № 1–2. P. 49–53.
533. *Zhukov S. A., Barelko V. V., Merzhanov A. G.* Wave processes on heat generating surfaces in pool boiling // *Int. J. Heat and Mass Transfer*. 1980. Vol. 24. № 1. P. 47–55.
534. *Zhukov S. A., Barelko V. V.* Nonuniform steady states of the boiling process in the transition region between the nucleate and film regimes // *Int. J. Heat and Mass Transfer*. 1983. Vol. 26. № 8. P. 1121–1130.
535. *Zyskin A. G., Snagovskii Yu. S., Slinko M. G.* Studies of the dynamics properties of heterogeneous catalytic reaction in a closed isothermal gradientless system. I;II // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1981. Vol. 17. № 3–4. P. 257–261; 263–267.

## **Послесловие**

### **Химия и синергетика в междисциплинарном контексте**

Книга говорит сама за себя. И мне осталось сказать немного. Наверно, стоит объяснить, почему эту работу можно отнести к долгожданым и почему она позволяет заглянуть за горизонт современного естествознания.

#### **Математика и химия**

*Я рассматриваю искусство размышлять  
как здоровое проявление фантазии.*

Я. Х. Вант-Гофф

Пожалуй, найдется немного научных дисциплин, в которых использование математики оказалось бы настолько эффективно, как в химии. Традиция использования естественных методов анализа и совместной работы с математиками в этой области естествознания насчитывает уже несколько веков.

В самом деле, еще в 1793 году немецкий химик И. В. Рихтер заложил основы стехиометрии (от греческих «стейхеон» — элемент и «метрио» — измеряю), рассматривающей массовые или объемные соотношения реагирующих веществ. Его докторская диссертация называлась «Использование математики в химии».

Известный из школьного курса закон действующих масс, утверждающий, что скорость элементарной реакции пропорциональна произведению концентраций реагирующих молекул, был установлен в 1867 году норвежским математиком К. М. Гульденбергом и химиком П. Вааге.

Любопытно, что неприятие междисциплинарных идей философами и стремление все разложить по своим «дисциплинарным» полочкам также имеет вековую традицию. Например, основатель философии позитивизма и автор формальной классификации наук Огюст Конт в 1830 году писал: «Любую попытку применить математические методы при изучении химических вопросов следует рассматривать как абсолютно неразумную и противоречащую духу химии... Если когда-нибудь математический анализ займет в химии видное место, — что, к счастью, почти невозможно, — то это приведет к быстрому и полному вырождению этой науки».

Наука развивается, и в последние десятилетия подобные утверждения о неприменимости методов математического моделирования именно в их науке специалистам по прикладной математике доводилось слышать от многих психологов и социологов, экономистов и историков. Видимо, со временем такие утверждения будут восприниматься как курьезы в истории науки так же, как сегодня приведенные высказывания Огюста Конта.

Почему же математические методы сыграли и продолжают играть большую роль в развитии химии? Наверно, тут три главных причины.

Во-первых, многие количественные характеристики ряда химических процессов могут быть достаточно легко измерены. Порой весьма просто получить в лаборато-

рии числа и соотношения, с которыми привыкли иметь дело математики. Вспомним школьный задачник по химии и лабораторные работы, в которых большая часть усилий была связана с арифметическими упражнениями. В то же время во многих гуманитарных науках зачастую неясно при решении конкретных задач, ни что следует мерить, ни как это надо делать, ни как процедура измерения изменит исследуемую систему.

Во-вторых, простые математические и физические методы дают ответы именно на те вопросы, которые стоят перед химиками. Один их самых впечатляющих примеров — химическая термодинамика. Извечный вопрос химиков: пойдет ли та или иная реакция самопроизвольно? И ответ на этот вопрос может быть получен очень просто, — достаточно оценить изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  в предполагаемой реакции  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , где  $\Delta H$  — тепловой эффект реакции,  $T$  — температура,  $\Delta S$  — изменение энтропии. И если величина  $\Delta H$  отрицательна, а величина  $\Delta S$  положительна, то реакция идет самопроизвольно при любых температурах; если положительны обе величины, то она не пойдет при низких температурах, а пойдет при высоких. Конечно, для технологов при этом работа только начинается — как правило, следует подбирать катализатор и подходящую температуру. Термодинамика дает необходимое, а не достаточное условие, но во многих науках об этом приходится только мечтать. И в них довольно часто математики отвечают, в отличие от химии, не совсем на тот вопрос, который волнует специалистов, а иногда и совсем не на тот.

В-третьих, химия при всей ее необъятности и многообразии является наукой практической. А для применения математических или каких-либо иных методов это исключительно важно. Появляется ясный критерий, сработал тот или иной подход или нет. Для проверки моделей и сделанных предсказаний не надо ждать десятки и сотни лет, как в одних науках, или тысячи и десятки тысяч, как в других. Очень многое делается здесь и теперь.

Это порождает совершенно особую атмосферу удачи, возможности свершений, близости решения. Мне довелось выступать на многих факультетах Московского государственного университета — физическом, биологическом, историческом, экономическом, механико-математическом. Однако нигде обсуждение математических моделей и возможностей прикладной математики не встречалось с таким вниманием, интеллектуальной активностью, с такой надеждой, как на химфаке МГУ.

В свое время для сотрудников психологического факультета МГУ, увлекавшихся тогда тестированием интеллектуальных способностей «среднего студента» разных факультетов, был выявлен заметный отрыв лидера — химиков — от математиков и студентов других факультетов. Очевидно, настрой на то, чтобы не только понять причину явления, но и воплотить понимание в реальность, дает очень многое.

В-четвертых, в химии XX века и в мире в целом, и в СССР работало много выдающихся ученых. И это неудивительно — многие успехи нашей технологической цивилизации — это прежде всего достижения химиков. На юбилейном заседании, посвященном 50-летию первого испытания советского ядерного устройства, создание которого во многом предопределило будущее нашей страны и мира, была оглашена интересная цифра. Над этим проектом работало более полумиллиона человек, из которых только 8 000 — ученые. По-существу, была создана гигантская отрасль, связанная с обогащением, очисткой, переработкой, опирающаяся на передовые достижения химической технологии. Ядерное оружие, вероятно, в большей мере является достижением химиков, а не физиков. И поэтому в этой области было, кому ставить задачи математикам и кому воплощать практически полученные решения.

Глядя с птичьего полета на применение математики в химии, можно выделить несколько этапов.

На первом этапе, с XVIII до начала XX века, важные результаты давали простые арифметические и алгебраические методы. Они позволяли устанавливать соотношения

между количествами веществ, вступающих в реакцию. Термодинамические соотношения позволяли анализировать необходимые условия протекания реакций и условия равновесия.

Параллельно, начиная с XIX века, развивалась химическая кинетика, опирающаяся на простейшие обыкновенные дифференциальные уравнения и представления статистической физики. И здесь, к счастью, многие закономерности удавалось сформулировать на удивление просто. Достаточно напомнить эмпирически установленное правило Вант-Гоффа, утверждающее, что скорость многих реакций при нагревании на 10 градусов увеличивается в 2–4 раза. И здесь тоже очень быстро удалось добиться понимания многих важных процессов и построить соответствующие простые и полезные математические модели.

Третий этап, начавшийся с 30-х годов XX века, связан с развитием теории горения и взрыва. Здесь приходится рассматривать процессы, развивающиеся в пространстве и во времени. Поэтому в качестве моделей химических процессов на арену выходят уравнения в частных производных, позволяющие описывать пространственно-распределенные системы. С другой стороны, рождается квантовая химия, связывающая свойства отдельных элементов и простейших молекул с решениями уравнения Шредингера — одной из самых глубоких и фундаментальных моделей современного естествознания.

Успехи этого этапа связаны во многом с огромной творческой активностью и ясностью мысли академика, трижды Героя Социалистического Труда, в течение многих лет сотрудника нашего института (Института прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН) Якова Борисовича Зельдовича. Построенные им модели химических процессов и развитые подходы сейчас кажутся поразительно простыми и эффективными. Очень важным оказалось и его участие в ядерном проекте, который, безусловно, является самым крупным междисциплинарным научно-техническим проектом XX века.

И далее, казалось бы, развитие математического моделирования в химии уверенно пойдет «вперед и вверх», — в направлении усложнения моделей, учета все большего количества факторов и процессов, привлечения все более сложного математического аппарата. Тогда магистральным направлением представлялось все более широкое использование кинетического описания, переход от дифференциальных к интегро-дифференциальным уравнениям. Помню, как при распределении на кафедру математики физического факультета МГУ академик А. А. Самарский говорил нам: «Время простых задач прошло! Все они уже решены. Вашему поколению предстоит работать со сложными задачами!»

Однако развитие науки пошло иначе. Иногда очень трудно четко очертить передний край науки, отделить то, что понято и твердо установлено от непознанного. Это наглядно показала судьба реакции Белоусова—Жаботинского и в целом исследования колебательных химических реакций. Вопреки очевидности — предьявленному и повторяемому эксперименту — рецензенты снова и снова писали Б. Б. Белоусову о невозможности того, что он наблюдает. А те, кто видел замечательный опыт, недоуменно пожимали плечами и возвращались к своим делам.

В книге В. И. Быкова упоминается еще более удивительный факт. В 1938 году издательством АН СССР была выпущена монография Ф. М. Шемякина и П. Ф. Михалева «Физико-химические периодические процессы». Библиография в этой книге составляла более 900 наименований. И несмотря на этот факт такое удивительное явление, как колебательные химические реакции, оказалось не замечено и не понято большинством высококвалифицированных исследователей еще лет 25.

В чем же дело? Видимо, прежде всего в том, что не было подходящего языка для описания таких явлений, необходимых понятий, концепций, образов. Это удобно пояснить примером из другой области — радиотехники и электроники.

Развитие радиотехники потребовало в 20-х и 30-х годах прошлого века многих талантливых и квалифицированных инженеров, способных изобретать, действуя методом проб и ошибок, генераторы, усилители, другие устройства. Конструирование таких систем требовало большого искусства и было уделом немногих.

Но ситуация радикально изменилась, как только в эту область удалось привлечь новый математический инструментарий — качественную теорию динамических систем на плоскости. Это позволило в считанные годы советским исследователям Л. И. Мандельштаму, А. А. Андронову, А. А. Витту, С. Э. Хайкину, их ученикам и коллегам создать теорию колебаний<sup>1)</sup>.

И тогда сразу же стало ясно, что же творили талантливые инженеры. Оказалось, что их усилия и находки, основанные на незаурядной интуиции, были направлены на реализацию простейших типов поведения динамических систем, которые были давно известны математикам. Доступное единичное ремесло превратилось в рутину, в стандарт. А потом дело дошло и до радиопрактикумов, где у студентов надо попытаться, понимают ли они, что они сделали и как им это удалось.

В химии эта «колебательная революция» во многом связана с именами выдающихся химиков Г. К. Борескова и М. Г. Слинько и большой когорты математиков, видное место в которой занимает и автор настоящей книги. У меня была возможность много раз обсуждать проблемы «колебательной химии» с членом-корреспондентом РАН Михаилом Гавриловичем Слинько. Его энтузиазм, уверенность в том, что идеи нелинейной динамики и синергетики очень важны для химиков, играли и играют очень большую роль в проникновении междисциплинарных идей в химическое сообщество. Во многом по его инициативе на факультете вычислительной математики и кибернетики МГУ была создана лаборатория, занимавшаяся моделированием химических процессов. Этой лабораторией в течение многих лет руководил профессор Г. Г. Еленин. Здесь был получен ряд замечательных результатов.

Что же дало освоение идей синергетики исследователям-химикам? Прежде всего новый язык, на котором можно просто и конкретно говорить о химической реальности во многих областях параметров. Там, где речь идет о гистерезисе, мультистабильности, периодических колебаниях, «химическом хаосе», проще многое формулировать на языке, идущем от теории колебаний и синергетики. Естественно затем «перевести» многое из этого на обычный химический язык со стадиями, уравнениями, скоростями реакций и пр. И уже потом искать предсказанное или желаемое в эксперименте.

Именно эта замечательная возможность «думать» о химической реальности на двух языках, на мой взгляд, — главная тема книги В. И. Быкова. При этом ключевое значение, как и при освоении любого языка, имеют простейшие, типичные, наиболее употребительные конструкции. Тот самый минимальный «базис» языка, о котором знают филологи. Пользуясь словами, входящими в этот базис, можно определить все остальные слова и понятия. Именно этому «базису» в области моделирования химических процессов прежде всего и посвящена обсуждаемая книга.

Мне довелось в течение нескольких лет наблюдать, как происходит освоение языка синергетики сотрудниками лаборатории физической химии, которой руководит чл.-корр. РАН В. П. Казаков в Институте химии Уфимского научного центра РАН. В центре внимания Александра Караваева и Олега Носкова были проблемы хемилюминесценции и нетрадиционные (10-стадийные) модели классической реакции Белоусова—Жаботинского. При этом за несколько лет был пройден путь от простейших понятий нелинейной динамики до предсказания новых интересных эффектов

<sup>1)</sup> Об этом замечательно рассказано в книге Д. И. Трубецкого «Введение в синергетику. Колебания и волны». 2-е изд. М.: УРСС, 2003. 224 с. (Синергетика: от прошлого к будущему.)

на основе исследованных математических моделей. И порой, обсуждая с ними эти задачи, я чувствовал себя большим «химиком», чем они, делая упор на способах наблюдения предсказанного, практических приложениях, адекватности модели. Жаль, что многое из начатого тогда осталось незавершенным.

Думаю, что важно подчеркнуть пионерский характер и необычность жанра книги, которую вы держите в руках. В определенном смысле развитие и преподавание химии проходит тот же путь, что прошла около века назад физика.

В самом деле, в начале XX века, излагая этот предмет, рассматривали в одном курсе и экспериментальные данные, и существующие теоретические представления. Однако большие успехи теории, возможность привлекать для теоретических построений минимум опытных данных привели к тому, что студентов стали вначале учить «общей физике», а затем «теоретической физике». Однако время шло, теоретический аппарат быстро развивался, и с 60-х годов XX века в программу обучения будущих физиков вошла «математическая физика». По сути этот курс междисциплинарный, лежащий между физикой и математикой. Второй директор и автор (совместно с академиком А. А. Самарским), видимо, первого отечественного курса математической физики Андрей Николаевич Тихонов определял эту область как «раздел науки, занимающийся исследованием физических явлений математическими методами». По сути курс был посвящен подробному математическому анализу трех фундаментальных уравнений — Лапласа, теплопроводности и колебаний струны.

Доказать, что такой курс необходим, в свое время было нелегко. Во-первых, из-за учебно-административной рутины — ставки, нагрузки, сетка часов и т. д. Во-вторых, из-за поразительной способности физиков-теоретиков продвигаться вперед, не представляя ни свойств, ни решений уравнений, которые они пишут. В-третьих, из-за традиции. Великий Эйлер считал, что удел настоящих ученых — делать выкладки, идти вперед, а их обоснование — удел эпигонов и бесталанных аспирантов.

В чем же замысел такого курса? Почти каждая физическая теория после периода бури и натиска переживает этап, когда исследователи останавливаются и задумываются, что же твердо установлено теорией, на что можно опираться, а что требует дальнейшей работы, уточнения, а может быть, новых идей. Этот период переживала классическая механика, электродинамика, квантовая теория, гидродинамика, квантовая теория поля. Вот тут-то теоретиков начинает интересовать, что про выведенные ими уравнения знают математики, что доказано, а что нет, где в формальных манипуляциях могут таиться подводные камни. На эти вопросы и призвана отвечать математическая физика.

С другой стороны, теоретикам нужен инструментарий. Как бы глубоко студенты не понимали идеи квантовой механики, не зная полиномов Лежандра, сферических гармоник и полиномов Чебышева, спектр атома водорода они не посчитают, а не зная довольно большого набора асимптотических методов и соответствующих моделей, не продвинутся дальше.

И, наконец, еще одна цель, которая с течением времени становится все более значимой. Эта цель — дать представление о глубоких, интересных (может быть, более подходит слово «удивительных») уравнениях, с которыми столкнулись математики и которые, вероятно, следует иметь в виду физикам. Чем дальше мы уходим в область нелинейности, тем существеннее эта последняя компонента.

Как-то на одном из юбилейных заседаний Андрей Николаевич Тихонов выразил уверенность, что в недалеком будущем на химических факультетах обретет права гражданства не только теоретическая, но и математическая химия.

Судя по книге В. И. Быкова, это время уже пришло. В ней есть все три элемента, о которых шла речь. И обсуждение свойств математических моделей химической кинетики, которые научились доказывать математики. И соответствующий инстру-

ментарий, ясно и сжато изложенный в Приложениях. И примеры тех уравнений и математических структур, которые использовались при моделировании простейших химических процессов и были хорошо поняты.

Тихоновский курс математической физики, недавно вышедший шестым изданием, представляет собой фолиант объемом почти в 800 страниц — книгу с подробными доказательствами, множеством примеров и деталей. Наверно, и первый учебник «Математической химии», по которому будут учить студентов, будет большой подробной книгой. Однако после обсуждаемой работы В. И. Быкова до этой книги уже рукой подать. Хочется надеяться, что ждать «Математическую химию» и на полках магазинов, и в программах университетов осталось недолго. Замечу, что такой курс студентам-математикам был бы не менее полезен, чем будущим химикам.

## Синергетика и химическая кинетика

*Между «химией», изучаемой в молекулярной биологии, и «пространственно-временной структурой», определяемой математическими свойствами кинетических уравнений при выполнении различных условий, существует глубокая и неожиданная связь. Именно эта связь между химией, термодинамикой и математикой столь привлекательна при изучении проблемы самоорганизации.*

Г. Николис, И. Пригожин

Леонардо да Винчи назвал оптику раем для математиков. С не меньшим основанием сейчас химическую кинетику можно назвать раем для специалистов по синергетике и нелинейной динамике. Или, переходя на язык гуманитарных наук, вся синергетика вышла из химической кинетики, как русская литература из гоголевской «Шинели».

Почему? С одной стороны, химическая кинетика является «очень нелинейной» областью. Достаточно напомнить уравнение Аррениуса для зависимости скорости реакции от температуры:

$$k(T) = Ae^{-E_A/(RT)}.$$

Во многих других областях, чтобы выйти в нелинейную область, требуются большие или очень большие нагрузки, поля, скорости. Здесь же «до нелинейности» рукой подать. Кроме того, в большинстве систем, изучаемых в химической кинетике, есть множество «ручек», вращая которые можно изменить условия эксперимента — это концентрации реагирующих веществ, температура, давление, размеры реактора, катализаторы и многое-многое другое. Но, как известно из теории катастроф, чем больше параметров мы в состоянии менять, тем более сложные и интересные бифуркации нам могут попадаться.

Более того, в книге упоминается еще один замечательный результат — плотность систем, описывающих кинетику химических реакций, в пространстве всех динамических систем. Химическая кинетика в свете этого результата предстает идеальным конструктором для любых математических фантазий.

Двадцать лет назад огромное впечатление на синергетическое сообщество Москвы произвела книжка Гарелов, в которой был приведен обширный обзор построенных к тому времени моделей, вид возникающих аттракторов и множество химических реакций, в которых наблюдаются колебания<sup>2)</sup>. Но ведь это только капля в океане

<sup>2)</sup> Гарел Д., Гарел О. Колебательные химические реакции. М.: Мир, 1986. 148 с.

возможностей, которые могут быть интересны математикам, химикам, а может быть, и полезны технологам!

Поэтому естественно, что «синергетическая классика» — объекты, на которых удобно исследовать процессы самоорганизации в разных условиях, прежде всего связанные с химической кинетикой. Это и реакция Белоусова—Жаботинского, и кольца Лизеганга, и модель «брюсселятора», построенная в брюссельской научной школе, «орегонатор», модель Гирера—Мейнхардта, предложенная для описания морфогенеза.

Кроме того, живое в представлении современного естествознания — это прежде всего химические машины. (На другом уровне описанные организмы, безусловно, представляют собой и информационные машины. Весьма возможно, что фундаментальную роль играют электромагнитные поля. Тем не менее, «элементная база» известных живых систем — химическая.) Поэтому ответы на многие фундаментальные вопросы, от которых зависит будущее науки и человечества, лежат на уровне химической кинетики. Поэтому книга В. И. Быкова является долгожданной для нашей серии — она посвящена основе синергетики, ее корням.

Есть еще одно важное обстоятельство. Во многих случаях нас интересуют не процессы, идущие в реакторах идеального перемешивания, которые описываются системами обыкновенных дифференциальных уравнений (которым и посвящена основная часть книги), а более сложные объекты. Это процессы, развивающиеся и во времени, и в пространстве. В книге они фигурируют в главе, называющейся «Осложняющие факторы». И действительно, с точки зрения математической химии, анализировать возникающие при описании таких явлений уравнения в частных производных гораздо сложнее, и строгих результатов тут намного меньше. Но, с другой стороны, даже то немногое, что удалось выяснить о таких системах, показывает, что мы стоим на берегу океана новых возможностей.

Исследование системы «реакция — диффузия» демонстрирует поразительное разнообразие поведения. Порой кажется, что нам сегодня просто не хватает фантазии и воображения, чтобы задавать глубокие вопросы относительно таких объектов и использовать на практике полученные ответы.

И, тем не менее, эти объекты в некоторых отношениях оказываются проще, чем, к примеру, модели гидродинамики. Говоря на языке физики, в системах, обычно изучаемых в химической кинетике, и сложность, и динамика лежат в каждом малом объеме среды, а диффузия лишь дополняет (хотя порой и весьма существенно) возникающую картину. В гидродинамике поведение оказывается намного «более целостным». Это приводит к тому, что гидродинамическая турбулентность, интенсивное исследование которой насчитывает уже три века, до сих пор в большой мере является вызовом и для математиков, и для гидродинамиков, и для инженеров. В то же время «химическая турбулентность», или «диффузионный хаос», теоретически предсказанная четверть века назад, оказалась гораздо более простым и намного лучше понятным феноменом, несмотря на несравненно меньшие усилия, вложенные в анализ этого явления<sup>3)</sup>.

Другими словами, есть множество объективных причин, по которым создание междисциплинарного подхода, разработку синергетики естественно было начать с анализа моделей химической кинетики и выявления общих черт в их качественном поведении. И прекрасно, что создатели синергетики приняли это во внимание.

Но, как часто бывает в науке, субъективные обстоятельства подчас играют не меньшую роль, чем объективные, и они тоже сложились исключительно благоприятно.

<sup>3)</sup> Kuramoto Y. Chemical oscillations, waves, and turbulence. Springer-Verlag. Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo, 1984. 158 p.; Ахромеева Т. С., Курдюмов С. П., Малинецкий Г. Г., Самарский А. А. Нестационарные структуры и диффузионный хаос. М.: Наука, 1992. 544 с.

Наука — важная часть культуры, своеобразный диалог между отдельными исследователями и между поколениями исследователей. Поэтому и традиция, и люди, участвующие в этом диалоге, очень важны.

Единственным нобелевским лауреатом среди русских и советских химиков был основоположник современной химической кинетики академик Николай Николаевич Семенов. Его теория цепных реакций позволила объяснить удивительные и важные особенности кинетики, с которыми столкнулись исследователи. Эта же теория сыграла важную роль в анализе ядерных реакций, необходимых для успешного использования атомной энергии в мирных и немирных целях. Институт химической физики, которым в течение ряда лет руководил Н. Н. Семенов, стал научным центром мирового уровня. Крупные научные центры в области катализа и химической кинетики, в которых были получены блестящие результаты, развивались и в Сибири. Поэтому, естественно, во многом в химической кинетике удалось детально разобраться.

Уровень исследований в этой области в России был и остается весьма высоким. Поэтому идеи синергетики попали на подготовленную почву. Кроме того, большинство работ одного из создателей синергетики, Нобелевского лауреата по химии 1977 года Ильи Романовича Пригожина были сформулированы на языке термодинамики и простейших динамических систем. И это тоже помогло восприятию идей синергетики и их распространению.

Но у этой медали есть и другая сторона. Недостатки и проблемы часто оказываются продолжением достоинств. Значительная часть научного сообщества, в частности академического, приняла и до сих пор принимает междисциплинарные подходы в целом и синергетику в штыки. Наверно, тут две причины. С одной стороны, возникает обманчивое ощущение простоты и отличия от «серьезной, настоящей, сложной науки», которой ученые занимаются сами. В самом деле, достаточно вспомнить, что классическую работу Рюэля и Такенса, посвященную странным аттракторам и открывшую новую главу в гидродинамике, в теории дифференциальных уравнений и, главное, давшую новый взгляд на турбулентность — вечную проблему естествознания, — было негде опубликовать. Одни рецензенты утверждали, что это «не гидродинамика», другие, что «не математика». И вообще все гораздо проще, чем должно быть. Поэтому Рюэлю пришлось создать свой журнал. Наверно, тут уместны строки, сказанные Б. Пастернаком про простоту: «Она всего нужнее людям. Но сложное понятней им».

С другой стороны, очень трудно дается понимание необходимости междисциплинарных подходов. «Как может судить об истории, биологии, психологии, медицине и т. д. человек, если он не имеет специального образования?! Если его пять лет этому не учили?!» — специалистам по синергетике и прикладной математике нередко приходится слышать подобные речи. А тут еще и административные барьеры, парализующие сотрудничество ученых, представляющих различные дисциплины.

Но наука будущего междисциплинарна. Все больше проблем и в фундаментальной науке, и в сфере высоких технологий требуют выхода ученых за свои узкие цеховые рамки. Так что придется учиться сотрудничать, взаимодействовать, поддерживать и дополнять коллег, пришедших из других областей.

И, конечно, тут специалисты по прикладной математике, по математическому моделированию оказываются в выигрышном положении. Они, как правило, просто не могут работать, не вникая глубоко в проблемы, возникающие в других науках, не выясняя вместе со специалистами в этих областях, что же в явлении принципиально и должно быть отражено в модели, а что второстепенно. Кроме того, чтобы быть понятыми, «модельерам» приходится осваивать язык соответствующих предметных областей и на нем формулировать полученные результаты. Книга В. И. Быкова — яркий пример такого творческого, междисциплинарного подхода.

Неудивительно, что многие выдающиеся физики и математики отдали должное моделированию химических процессов и, в частности, кинетике.

Если иметь в виду только наш институт, то следует вспомнить исследования Якова Борисовича Зельдовича<sup>4</sup>). Его работы на многие годы определили парадигму в этой области. Парадигму в традиционном куновском смысле, с одной стороны, как некоторый стандарт научных исследований, с другой — как «генератор задач» для других ученых.

Теория сингулярно возмущенных задач, в частности систем обыкновенных дифференциальных уравнений, у которых ряд уравнений имеет малый параметр при старшей производной, была построена вторым директором нашего института академиком Андреем Николаевичем Тихоновым. Эта теория позволила обосновать *метод квазистационарных концентраций* (в котором пренебрегают членами с малыми параметрами при производных), которым интуитивно пользовались при моделировании многих реакций. По существу, так же действовал Герман Хакен, обосновывая *принцип подчинения короткоживущих переменных долгоживущими*.

С другой стороны, работы А. Н. Тихонова позволили осознать важность класса *обратных задач*, а для многих из них предложить и эффективные методы решения. Обратные задачи возникают в химической кинетике на каждом шагу. Надо восстанавливать элементарные стадии химической реакции и соответствующие скорости. И от того, насколько хорошо это сделано, в первую очередь зависит эффективность моделирования химических процессов.

Задачи химической кинетики обладают огромной притягательностью. Третий директор и мой учитель чл.-корр. РАН С. П. Курдюмов проходил путь от исследования сложнейшей модели физики плазмы — системы уравнений магнитной гидродинамики — к «элементарному» объекту теории горения — одному нелинейному уравнению теплопроводности с объемным источником. «Если в мире нелинейных систем есть универсальные законы, — а это и есть основа науки, — то их нужно искать, изучая простейшие объекты!» — часто говорил он коллегам и ученикам. В самом деле, исследование этой модели, называемой сейчас моделью тепловых структур, позволило развить *теорию режимов с обострением*, получившую мировое признание, открыло целый мир<sup>5</sup>).

С огромным вниманием вникал он в результаты своих учеников Г. Г. Еленина и Е. С. Куркиной, занимающихся моделированием химических процессов в МГУ им. М. В. Ломоносова. Поэтому доклады о любимом объекте многих специалистов по моделированию химической кинетики — окислению СО на платине — слушались на его семинарах с большим вниманием. Одна из моделей этого сложного нелинейного процесса блестяще рассмотрена в книге В. И. Бькова.

Кроме того, объекты химической кинетики могут быть поразительно красивыми. До сих пор вспоминаю впервые увиденную реакцию Белоусова—Жаботинского и возникновение красно-синих спиральных волн, и завораживающие хемилюминесцентные реакции в лаборатории чл.-корр. РАН В. П. Казакова в Уфимском научном центре. Мне довелось заниматься моделями лазерной термохимии (области химической кинетики, связанной с термическим воздействием лазеров небольшой мощности на поверхности окисляющихся материалов) в Институте общей физики РАН с сотрудниками академика Ф. В. Бункина и чл.-корр. РАН Н. В. Карлова. Трудно оторвать взгляд от раскаленного пятнышка, бегающего по сложной траектории вокруг того места, куда светит лазер постоянной мощности.

<sup>4</sup>) Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвядзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 487 с.

<sup>5</sup>) Режимы с обострением. Эволюция идеи. Законы коэволюции сложных структур: Сборник статей / Под ред. Г. Г. Малинецкого. М.: Наука, 1999. 255 с.

Красота объектов химической кинетики — залог того, что и в будущем математическое моделирование химической кинетики не будет обделено вниманием.

У студентов Физтеха, которым я читаю курс нелинейной динамики, обсуждение моделей химической кинетики обычно вызывает большой интерес и энтузиазм.

В самом деле, традиционный режим в химической технологии стационарный. Ему соответствует особая точка типа «узел» или «фокус» в фазовом пространстве системы дифференциальных уравнений, описывающих химическую реакцию. Некоторое время назад одна крупная химическая компания учредила большой денежный приз математикам, которые найдут другую, более эффективную точку, чем используемая, для некоторого технологического процесса.

Но ведь нелинейная динамика предлагает огромный набор других установившихся режимов — предельные циклы, инвариантные торы, хаотические аттракторы. И, вполне возможно, что ряд химических процессов более эффективно вести в таких нестационарных режимах. В книге тоже обсуждается этот подход, но от идеи до практического воплощения пока остается дистанция огромного размера.

При гетерогенном катализе идеалом обычно является очень большая поверхность катализатора при очень небольшом объеме. Но вспомним фракталы, о которых сейчас рассказывают даже школьникам. Остров Коха имеет конечную площадь и бесконечный периметр. Его пространственный аналог имеет конечный объем и бесконечную площадь поверхности. Более того, в ряде статей в физико-химических журналах предлагались способы выращивания таких самоподобных в некотором интервале масштабов структур. А может быть, лекции студентам читаются не напрасно, и катализаторы такого типа давно используются?

Любимое дитя нелинейной динамики — сценарии перехода от порядка к хаосу и чувствительность по отношению к параметрам. Малое изменение концентраций реагентов, как показывают расчеты, в определенных областях меняет этот сценарий для колебательных реакций, где возможно хаотическое поведение. Другими словами, это явление может использоваться как тонкий и очень чувствительный индикатор для ряда веществ.

Замечательный ученый и блестящий лектор Юлий Александрович Данилов, много лет читавший курс синергетики на химическом факультете МГУ, говорил, что и у студентов-химиков обсуждение идей нелинейной динамики вызывает не меньший энтузиазм. Хочется надеяться, что эта книга станет для химиков, интересующихся математикой, и математиков, ценящих химию, катализатором для совместных исследований.

## Взгляд за горизонт

*Вант-Гофф сетовал на «возмущающие» действия, или «капризы», химических превращений, мешавшие ему извлечь простые законы кинетики из хода большого числа реакций, часто даже невозпроизводимых. В физике, как известно, «капризов» практически нет, в то время как биология полна ими. Химия занимает промежуточное положение: иногда реакция течет нормально, а иногда сплошные «капризы». Такое положение, пожалуй, хуже всего для ученого.*

Н. Н. Семенов

Взгляд на химическую кинетику с позиций синергетики, представленный в книге В. И. Быкова, очень важен еще по одной причине. Междисциплинарные подходы позволяют не только быстрее и эффективнее продвигаться в решении задач отдельных

наук. Они дают возможность выходить на метауровень — ставить проблемы, которые в рамках одной науки решены быть не могут, а также осмысливать отношения между самими науками. И в этом контексте взглянуть на химию с точки зрения синергетики тоже очень интересно.

С легкой руки выдающегося физика Ричарда Фейнмана часто говорят о трех веках интенсивного развития физики, и именно ее рассматривают в качестве образца для других естественных наук. Но к химии это относится не с меньшим, а с большим основанием.

В самом деле, посмотрим на развитие науки. Вначале некий круг проблем осознается как научные. Потом закладываются основы, формируются понятия, оттачиваются методы. Затем быстрое развитие — уточняются детали, возникает теоретическая надстройка (теоретическая физика, теоретическая химия, чистая математика<sup>6)</sup>). Ну а потом Знание становится Силой. Физики дают ключ к новым видам энергии и новым типам оружия. Математики придумывают компьютеры, позволяющие управлять, осваивать космос и, конечно, создавать новые системы вооружений. Успешно развивающаяся наука стимулирует технический прогресс, порождает новые возможности, высокие технологии и ту самую инновационную активность, про которую так любят говорить в министерских коридорах.

На каком же этапе своего развития находится химия? Судя по всему, на последнем. На этапе *творения*. И в этом она опережает все остальные естественные науки. И эти науки при благоприятном ходе дел только через много лет увидят те проблемы, с которыми химия столкнулась сейчас. Поэтому, анализируя с системной точки зрения настоящее химии, мы заглядываем за горизонт развития многих других естественных наук.

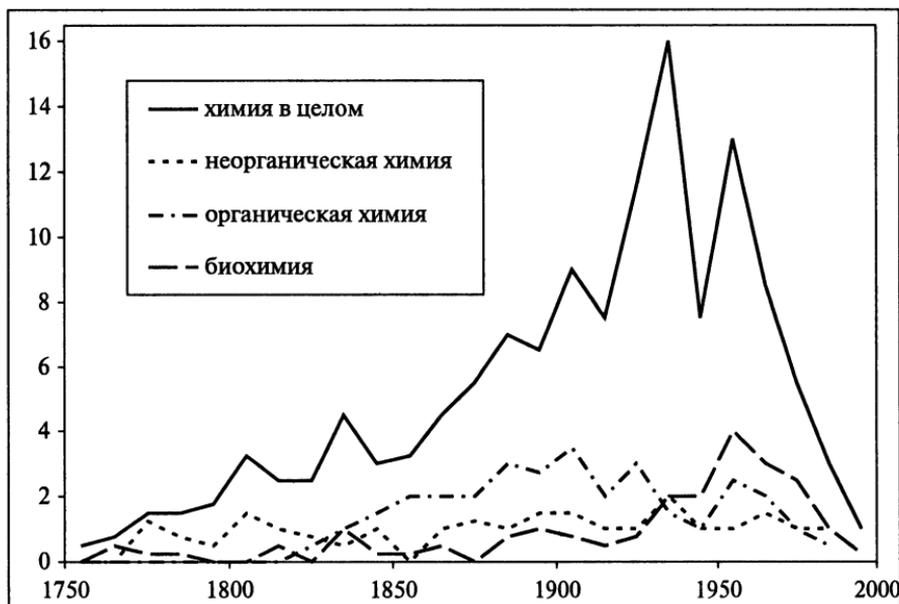
Но, может быть, мы ошибаемся, и тут следует говорить о «вечной молодости»? Судя по всему, нет. На стадии творения химия находится уже давно. Судя по статистике, в мире сейчас еженедельно синтезируется не менее десяти тысяч новых химических соединений. Число уже синтезированных органических соединений превысило 18 миллионов. Еще в 1860 году французский химик М. Бертло с гордостью писал: «Химия создала свой предмет. Эта творческая способность, подобная искусству, коренным образом отличает химию от остальных естественных и гуманитарных наук». (В скобках заметим, что сейчас уже не отличает. Рассматривая компьютерные науки как естественное продолжение математики, можно сказать, что здесь также творятся виртуальные миры и доходы в сотни миллиардов долларов. Инструменты для создания организмов с заданными свойствами уже имеет современная биология.)

О масштабах развития химии можно судить, сравнив реферативный журнал *Chemical Abstracts* с аналогичными изданиями по другим областям исследований. Но может быть это субъективно? При наличии современных компьютерных программ для редактирования текстов и множества журналов генерировать информационный шум стало гораздо проще.

Чтобы получить более объективную картину развития науки, сотрудник Института химической физики О. В. Крылов поступил следующим образом. Существенно не все, важен скелет науки — те ключевые результаты, открытия, которые являются отправными точками для последующих работ. Именно с целью выделения «скелета», основополагающих открытий он проанализировал химическую энциклопедию. Он выделил те результаты, на которые, начиная с какого-то времени, начинают ссылаться.

<sup>6)</sup> Замечу, что примерно так же сейчас представляют развитие науки и философы. Например, можно обратить внимание на книгу В. С. Степина «Теоретическое знание: структура, историческая эволюция» (М.: Прогресс-Традиция, 2000. 744 с.).

Существенен год открытия. Картина развития химии, полученная таким образом (замету, достаточно объективным образом, поскольку энциклопедия отражает некоторое общее, усредненное представление всего научного сообщества), показана на рисунке.



Среднее ежегодное число открытий в химии по десятилетиям

Результаты говорят сами за себя. Расцвет, время наиболее успешного поиска приходится на 40–50-е годы XX века. Заметим, что именно к этим годам относится работа над ядерным проектом. Отдельные области химии прошли пик своего развития еще раньше. Органическая химия — в начале XX века, около 1900 года, биохимия — в 60-е годы XX века.

Глубокие качественные сдвиги показывают и сравнение тематики и направления работ, за которые выдающиеся химики получали нобелевские премии в начале и в конце XX века (см. таблицу на с. 321). Премиями начала века удостаивались в целом основополагающие работы, составляющие основу современной химии, оказавшие влияние на всю науку (отбросим явные нелепости, например такие, как решение Нобелевского комитета, не посчитавшего достойным премии представленную на ее соискание работу Д. И. Менделеева).

Совсем не та картина в конце века. Напомню, что Нобелевский комитет принял решение не присуждать премии за органический синтез, считая, что эта область уже вышла из сферы высокой науки. Премии удостаиваются, как правило, работы, проясняющие гораздо более узкие и специальные вопросы.

Авторов, как правило, становится несколько — явный признак коллективной работы, характерной для позднего этапа развития науки. Все чаще премии присуждаются за метод, а не за результат. Наконец, все больше премий присуждается в пограничных областях — происходит рост дерева науки не вверх, а в стороны. При этом все чаще

## Нобелевские премии по химии

Начало XX века	
1901	<i>Я. Х. Вант Гофф.</i> Основы химической кинетики
1902	<i>Э. Фишер.</i> Синтезы аминокислот и углеводов
1903	<i>С. Аррениус.</i> Электролитическая диссоциация
1904	<i>У. Рамзай.</i> Открытие инертных газов
1905	<i>А. фон Байер.</i> Синтезы алкалоидов, органических красителей
1906	<i>А. Муассан.</i> Получение фтора
1907	<i>Э. Бухнер.</i> Открытие внеклеточной ферментации
1908	<i>Э. Резерфорд.</i> Теория радиоактивного распада.
1909	<i>В. Оствальд.</i> Основные законы катализа
Конец XX века	
1990	<i>Э. Кори.</i> Методология планирования органического синтеза
1991	<i>Р. Эрнст.</i> Новые методы ЯМР спектроскопии
1992	<i>Р. Маркус.</i> Теория реакций с переносом электрона
1993	<i>М. Смит, К. Муллис.</i> Направленный сайт-мутагенез, ПЦР
1994	<i>Дж. Ола.</i> Суперкислоты
1995	<i>П. Крутцен, М. Молина, Ш. Роулэнд.</i> Химия «озоновых дыр»
1996	<i>Р. Керл, Р. Смолли, Х. Крото.</i> Открытие фуллеренов
1997	<i>Е. Скоу, П. Бойер, Дж. Уолкер.</i> Механизм синтеза АТФ
1998	<i>Дж. Попп, У. Кон.</i> Компьютерные вычислительные методы в квантовой химии
1999	<i>А. Зевайль.</i> Создание сверхбыстрой лазерной спектроскопии
2000	<i>А. Хигер, А. Макдиармид, Х. Ширакава.</i> Электропроводящие полимеры

возникают сомнения, можно ли отнести удостоенные премии исследования, собственно, к химии, а не к медицине или физике. Типичный пример — замечательная работа И. Р. Пригожина — одного из основателей синергетики — была удостоена премии в 1977 году как работа в области химической кинетики. Но не с меньшим основанием ее можно было бы рассматривать как исследование в области термодинамики и статистической физики. Но у химиков под такую работу «место» оказалось, а у физиков нет. Впрочем, вопросы приоритета, наград и выборов, как особо сложные, лучше оставить в стороне.

Обращу внимание еще на одну интересную деталь. На поздней стадии развития науки возникает желание (в том числе и у крупных ученых) осмыслить свой предмет с эстетической точки зрения, взглянуть на него как на часть культуры, сравнить с искусством. Особенно здесь преуспели математики как представители древнейшей науки<sup>7)</sup>. Для информатики и компьютерных наук знаковой стала замечательная книга Д. Хофштадтера «Гёдель, Эшер, Бах: эта бесконечная гирлянда», переведенная на множество языков. Но такая работа — прекрасная поэма в прозе — появилась и в химии — это книга А. И. Бучаченко «Химия как музыка, или Химические ноты и новые мелодии нового века»<sup>8)</sup>. И это естественно — сначала дом строят, потом украшают и, наконец, им любоваться.

И проблемы на этой стадии развития науки возникают совсем другие. Например, просмотрев список литературы к этой книге, написанной блестящим специалистом, включающий около 500 названий, я не нашел практически ни одной из своих любимых работ в этой области. Но, видимо, в науке, где опубликовано несколько десятков тысяч работ, иначе быть не может. Концепции, методы и принципиальные результаты становятся важным способом осмыслить главное из сделанного, очертить передний край исследований (область нашего незнания) и найти короткие пути, позволяющие вывести молодых исследователей на этот передний край.

Учителя математики любят рассказывать ученикам про греческого мудреца, заявлявшего: «В геометрии нет царского пути!» Он был не прав. Короткие пути — также результат самоорганизации в пространстве знаний, — безусловно, существуют. Иначе бы у нас уже давно не было бы ни научных школ, ни науки, ни образования. И чем выше уровень развития науки, тем больше внимания должно было бы уделяться их поиску. Иначе каждый ученый окажется *единственным* специалистом в своей области, исчезнет диалог, а с ним и наука.

В книге В. И. Быкова много раз возникает сочетание «химическая информатика». И действительно, если в начале развития науки важно накопить «критическую массу» знаний, то в развитой науке появляется проблема, как же оперировать с этой массой. Да и, собственно, что следует помнить, а что нужно забывать в мире химии — вопрос не из легких. Например, представитель простейшего класса предельных углеводородов — пентакозан  $C_{25}H_{52}$  имеет более  $36 \cdot 10^6$  изомеров, а гектан  $C_{100}H_{202}$  — уже более  $10^{39}$ . Каково же тогда разнообразие более сложных классов соединений?!

Исключительно сложен, трудоемок и дорог поиск биологически активных соединений. Огромные усилия, вложенные в поиск активных веществ для новых препаратов в онкологии, это наглядно показали. Прежде чем был найден таксол — основа для нового класса препаратов — было проанализировано более 100 тысяч веществ. Одним из самых интересных, полезных и масштабных компьютерных проектов последних десятилетий стал компьютерный поиск соединений, обладающих противораковой активностью, на основе математического моделирования на сотнях тысяч компьютеров (так называемые грид-технологии). Можно предположить, что в будущем успехи химии и эффективность ее приложений во все большей степени будет определяться химической информатикой — новой пограничной областью на стыке химии, математики и компьютерных наук.

<sup>7)</sup> См., например: *Гильберт Д., Кен-Фоссен С.* Наглядная геометрия. М.: Гос. изд-во технико-теоретич. лит-ры, 1951; 4-е изд. М.: УРСС, 2004; *Кокстер Г. С. М.* Введение в геометрию. М., 1966; *Фоменко А. Г.* Наглядная геометрия и топология. Математические образы в реальном мире. М.: Изд-во МГУ; Изд-во «Че Ро», 1998.

<sup>8)</sup> *Бучаченко А. Л.* Химия как музыка, или Химические ноты и новые мелодии нового века: Сборник научно-популярных статей. М., 2002; *Бучаченко А. Л.* Химия — это музыка природы // Вестн. РАН. 2001. Т. 71. № 6. С. 544–549.

Если мы находимся на этапе творения, на технологической стадии развития науки, то тут действует неоднократно упоминаемый в книге В. И. Быкова «принцип узкого горлышка». В вольной интерпретации он звучит так — скорость эскадры определяется скоростью самого медленного корабля.

Поясним это на примере из другой области — аэродинамики. В конце XIX — начале XX века, во времена Жуковского, эту область можно было отнести к фундаментальным наукам — впечатляющие эксперименты, замечательная математика, формулировка принципов.

В конце XX века она миновала стадию прикладной науки и вышла на уровень инженерной дисциплины. Мне довелось читать статью П. Руберта, которую он писал в бытность шефом отдела аэродинамических разработок фирмы «Боинг». Ее тезис — все аэродинамические проблемы, необходимые для конструирования, эти уже решены, или могут быть решены. Но что следует решать, будет определять уже не логика науки или фантазия инженеров, а экономическая целесообразность, конъюнктура рынка.

Химия перестала быть «самым медленным кораблем» (скорее, это один из самых быстрых судов), и ее развитие и технологические успехи будут во все большей мере определяться экономикой, экологией, состоянием геологии и многим другим, что лежит, собственно, вне химии.

И эта новая эпоха, весьма вероятно, выведет на авансцену другие математические модели, отличные от той классики химической кинетики, которая прекрасно описана в обсуждаемой книге. Многие направления здесь уже видны. Знаковым, на мой взгляд, является присуждение Нобелевской премии математикам за компьютерную программу Gaussian, позволяющую «собирать» на компьютере различные молекулы и выснять их свойства. Один лауреат предложил эффективный алгоритм расчета возникающих в этих задачах интегралов, другой блестяще справился с работой системного программиста. Прогресс фармацевтики сейчас во многом определяется эффективностью компьютерного проектирования лекарств.

Развернут ряд амбициозных биотехнологических проектов, основанных на результатах «кремневой биологии» — полномасштабного моделирования системы ферментативных реакций, происходящих в клетке.

В компьютерной химии ставится вопрос о моделировании реакторов и ключевых процессов химической технологии. Огромные усилия вкладываются в компьютерное проектирование материалов с заданными свойствами (так называемые «умные материалы») и в планируемый технологический скачок, связанный с переходом к наномасштабам<sup>9)</sup>.

При этом возникает острая потребность не в одной, сколь бы хорошей она ни была, модели, а в построении иерархии математических моделей. Такая иерархия позволяет переходить от одних способов описания процессов при изменении пространственных и временных масштабов, условий реакций к другим<sup>10)</sup>.

Уже в компьютерной химии возникли проблемы, которые еще недавно трудно было вообразить. Приведу примеры. В книге В. И. Быкова подробно обсуждаются различные бифуркации в динамических системах, описывающих химические реакции. Рассказывается о методах продолжения по параметру, — способах выделить линии и поверхности в пространстве параметров, на которые приходят бифуркации. При

<sup>9)</sup> Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса, П. Аливасатоса. М.: Мир, 2002. 292 с.

<sup>10)</sup> Например, набросок такой иерархии для задач нанотехнологии дан в обзоре Г. Г. Еленина «Нанотехнологии, наноматериалы и наноустройства» (Новое в синергетике: Взгляд в третье тысячелетие / Информатика: неограниченные возможности и возможные ограничения. М.: Наука, 2002).

пересечении этих поверхностей может измениться тип поведения изучаемых объектов. Показано, как это бывает в простейших случаях. А если случай не простейший и параметров хотя бы десяток, что в химии не редкость? Именно такие случаи приходится часто исследовать, например, когда решаются задачи оптимизации. Тогда нетривиальной задачей становится представить происходящее и, тем более, объяснить компьютеру, что следует ему искать.

Гетерогенный катализ, «кипящий слой», использование турбулентных потоков в химических аппаратах заставляют рассматривать уравнения химической кинетики совместно с уравнениями гидродинамики и газовой динамики. И если характерные пространственные масштабы у разных процессов сильно различаются, то приходится моделировать эти явления на сетках, содержащих миллионы узлов. И тут появляются множество задач типа «принеси то, не знаю что». Компьютерной программе предстоит самой построить сетку. Причем, как правило, сетку которая должна адаптироваться под решение, которое еще предстоит посчитать. И после того, как все посчитано, программа сама должна найти те особенности решения, которые с точки зрения проектирования могут быть существенны, и представить их нам... Это именно то, чему сейчас начинают учиться специалисты по прикладной математике.

Наверно, стоит сказать и о междисциплинарных задачах, которые возникают на стратегическом уровне. На уровне, где наука оказывается инструментом для решения задач, стоящих перед страной. Тут, чтобы действовать успешно, важно иметь прогноз, заглядывать в будущее и осознавать эти задачи.

В Институте химической физики РАН мне несколько раз с различными подробностями рассказывали, как академик Н. Н. Семенов искал область, где химия могла бы сыграть важную роль в экономике, как готовился к тому, чтобы решать эти вопросы, к походу к Н. С. Хрущеву и как переориентировал работу института, когда соответствующие решения руководством страны были приняты.

Еще более впечатляющим был доклад академика В. А. Черешнева о деятельности Академии наук СССР в предвоенные годы и годы войны на Общем собрании РАН в 2005 году. Блестящая организация, четкое выделение приоритетов и, конечно, выдающиеся успехи. Причем успехи, достигнутые совместными усилиями представителей различных научных дисциплин — математиков, химиков, медиков, физиков, историков.

Сейчас модно толковать про «инновации», понимаемые как способ ученым людям как-нибудь, чем-нибудь, что можно продать на рынке, заработать себе и другим на пропитание. В первом приближении это либо обман, либо заблуждение, а может быть способ дискредитировать науку. Большие успехи и крупные достижения требуют дальновидности, больших целей и совсем другой организации. Это показывает и зарубежный, и отечественный опыт. В сущности, деятельность Академии в годы войны можно рассматривать как большой инновационный прорыв.

Еще 30 лет назад наука и образование своими успехами были обязаны прежде всего дальновидности и здравому смыслу руководителей. С тех пор ситуация существенно изменилась. Долгосрочным прогнозом, стратегическим планированием, «проектированием будущего», как сейчас часто говорят на Западе, в том числе и в научной сфере, заняты десятки научных центров. Это еще один большой и важный класс междисциплинарных проблем. Его важность очевидна — стратегические ошибки обходятся дороже всех остальных. И здесь есть свои модели, свои технологии, впечатляющие успехи. Наука пришла и в эту важную сферу государственного управления. Долгосрочный прогноз развития науки и технологии в странах-лидерах рассматривается как дело государственной важности. Ориентируясь на будущее, мы можем намного эффективнее решать сегодняшние задачи. Кто предупрежден — тот вооружен.

Осенью 2005 года по поручению Министерства образования и науки РФ мне довелось проводить круглый стол «Принципы прогнозирования технологического развития России»<sup>11)</sup>. Подготовка к столу и обсуждение поставленной проблемы показали, что сейчас эту работу в нашей стране, по существу, придется начать с чистого листа. Но чтобы будущее состоялось, за эту работу придется браться. И может быть, тогда в нашей серии появятся книги, посвященные развитию междисциплинарных подходов и идей синергетики и в области стратегического прогноза.

Ну а со временем, возможно, у таких книг появится та же глубина, ясность и математическая строгость, которые характерны для работы В. И. Быкова, раскрывающей принципы химической кинетики — основы синергетики.

*Председатель редколлегии серии  
«Синергетика: от прошлого — к будущему»*

*Г. Г. Малинецкий*

---

<sup>11)</sup> Его материалы представлены на сайте в Интернете: <http://risk.keldysh.ru>. Кроме того, эти проблемы обсуждаются в книге «Будущее России в зеркале синергетики» (Ред. Г. Г. Малинецкий. М.: УРСС, 2005. 280 с. (Синергетика: от прошлого к будущему)).

## Уважаемые читатели! Уважаемые авторы!

Наше издательство специализируется на выпуске научной и учебной литературы, в том числе монографий, журналов, трудов ученых Российской академии наук, научно-исследовательских институтов и учебных заведений. Мы предлагаем авторам свои услуги на выгодных экономических условиях. При этом мы берем на себя всю работу по подготовке издания — от набора, редактирования и верстки до тиражирования и распространения.



URSS

Среди вышедших и готовящихся к изданию книг мы предлагаем Вам следующие:

### Серия «Синергетика: от прошлого к будущему»

*Пенроуз Р.* **НОВЫЙ УМ КОРОЛЯ. О компьютерах, мышлении и законах физики.**

*Хакен Г.* **Информация и самоорганизация. Макроскопический подход к сложным системам.**

*Безручко Б. П. и др.* **Путь в синергетику. Экскурс в десяти лекциях.**

*Князева Е. Н., Курдюмов С. П.* **Основания синергетики. Синергетическое мировидение.**

*Данилов Ю. А.* **Лекции по нелинейной динамике. Элементарное введение.**

*Трубецков Д. И.* **Введение в синергетику. В 2 кн.: Колебания и волны; Хаос и структуры.**

*Арнольд В. И.* **Теория катастроф.**

*Малинецкий Г. Г.* **Математические основы синергетики.**

*Малинецкий Г. Г., Потапов А. Б.* **Нелинейная динамика и хаос: основные понятия.**

*Малинецкий Г. Г., Потапов А. Б., Подлазов А. В.* **Нелинейная динамика: подходы, результаты, надежды.**

*Малинецкий Г. Г. (ред.)* **Будущее России в зеркале синергетики.**

*Чумаченко Е. Н. и др.* **Сверхпластичность: материалы, теория, технологии.**

*Редько В. Г.* **Эволюция, нейронные сети, интеллект: Модели и концепции эволюционной кибернетики.**

*Чернавский Д. С.* **Синергетика и информация (динамическая теория информации).**

*Баранцев Р. Г.* **Синергетика в современном естествознании.**

*Андрианов И. В., Баранцев Р. Г., Маневич Л. И.* **Асимптотическая математика и синергетика: путь к целостной простоте.**

*Котов Ю. Б.* **Новые математические подходы к задачам медицинской диагностики.**

*Гельфанд И. М. и др.* **Очерки о совместной работе математиков и врачей.**

*Пригожин И.* **Неравновесная статистическая механика.**

*Пригожин И.* **От существующего к возникающему: Время и сложность в физических науках.**

*Пригожин И., Стенгерс И.* **Время. Хаос. Квант. К решению парадокса времени.**

*Пригожин И., Стенгерс И.* **Порядок из хаоса. Новый диалог человека с природой.**

*Пригожин И., Николис Г.* **Познание сложного. Введение.**

*Пригожин И., Гленсдорф П.* **Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций.**

*Суздальев И. П.* **Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов.**

По всем вопросам Вы можете обратиться к нам:  
 тел./факс (495) 135-42-16, 135-42-46  
 или электронной почтой URSS@URSS.ru  
 Полный каталог изданий представлен  
 в *Интернет-магазине*: <http://URSS.ru>

Научная и учебная  
 литература

## Представляем Вам наши лучшие книги:



URSS

### Термодинамика и статистическая физика

*Квасников И. А.* Молекулярная физика.

*Агеев Е. П.* Неравновесная термодинамика в вопросах и ответах.

*Дуров В. А., Агеев Е. П.* Термодинамическая теория растворов.

*Мюнстер А.* Химическая термодинамика.

*Баранов А. А., Колпаицков В. Л.* Релятивистская термомеханика сплошных сред.

*Шапкин А. И., Сидоров Ю. И.* Термодинамические модели в космохимии и планетологии.

*Базаров И. П.* Заблуждения и ошибки в термодинамике.

*Хайтун С. Д.* История парадокса Гиббса.

*Планк М.* Теория теплового излучения.

*Кубо Р.* Статистическая механика. Современный курс с задачами и решениями.

*Зайцев Р. О.* Введение в современную статистическую физику.

*Зайцев Р. О.* Введение в современную кинетическую теорию.

*Поклонский Н. А., Вырко С. А., Поденок С. Л.* Статистическая физика полупроводников.

*Крылов Н. С.* Работы по обоснованию статистической физики.

*Бриллюэн Л.* Квантовая статистика.

*Хинчин А. Я.* Математические основания квантовой статистики.

### Химия

*Золотов Ю. А.* Делающие науку. Кто они? Из записных книжек.

*Золотов Ю. А.* Химики в других областях или на других Олимпах.

*Золотов Ю. А.* Кто был кто в аналитической химии в России и СССР.

*Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г.* Химические тест-методы анализа.

*Золотов Ю. А., Варшал Г. М., Иванов В. М.* (ред.) Аналитическая химия металлов платиновой группы.

*Харгиттаи И.* Откровенная наука. Беседы со знаменитыми химиками. Пер. с англ.

*Харгиттаи И.* Откровенная наука. Беседы с корифеями биохимии и медицинской химии. Пер. с англ.

*Салем Р. Р.* Начала теоретической электрохимии.

*Плесков Ю. В.* Электрохимия алмаза.

*Грибов Л. А.* От теории спектров к теории химических превращений.

*Грибов Л. А., Баранов В. И., Элишберг М. Е.* Основы теории безталонного молекулярного спектрального анализа.

*Грибов Л. А., Баранов В. И.* Теория и методы расчета молекулярных процессов.

*Михайлов О. В.* Ионообменные процессы в тонкопленочных биополимер-иммобилизованных металлосульфидах.

*Комиссаров Г. Г.* Фотосинтез: физико-химический подход.

*Комиссарова Л. Н.* Неорганическая и аналитическая химия скандия.

*Ельяшевич М. А.* Атомная и молекулярная спектроскопия.

*Кабачник М. И., Мاستрюкова Т. А.* Межфазный катализ в фосфорорганической химии.

*Збарский В. Л., Жилин В. Ф.* Толуол и его нитропроизводные.

*Андреев Б. М. и др.* Гетерогенные реакции изотопного обмена трития.

*Кедров Б. М.* День одного великого открытия. (Об открытии Д. И. Менделеевым периодической таблицы элементов.)

## Представляем Вам наши лучшие книги:



URSS

Учебники, задачки, популярные книги по физике

*Капитонов И. М.* Введение в физику ядра и частиц.

*Воронов В. К., Подоплелов А. В.* Современная физика.

*Иванов Б. Н.* Законы физики.

*Иванов Б. Н.* Мир физической гидродинамики.

*Кириллов В. М. и др.* Решение задач по физике.

*Варикаш В. М., Болсун А. И., Аксенов В. В.* Сборник задач по статистической физике.

*Кронин Дж., Гринберг Д., Телегди В.* Теоретическая физика. Сб. задач с решениями.

*Колоколов И. В. и др.* Задачи по математическим методам физики.

*Жукарев А. С. и др.* Задачи повышенной сложности в курсе общей физики.

*Розенблат Г. М.* Механика в задачах и решениях.

*Матвиенко Ю. Г., Сапунов В. Т.* Сопротивление материалов в задачах и решениях.

*Сапунов В. Т.* Классический курс сопротивления материалов в решениях задач.

*Шепелев А. В.* Оптика. Готовимся к экзаменам, зачетам, коллоквиумам.

*Галицкий В. М., Карнаков Б. М., Коган В. И.* Задачи по квантовой механике. Ч. 1, 2.

*Гликих Ю. Е.* Глобальный и стохастический анализ в задачах математической физики.

*Бардзюкас Д. И., Зобнин А. И., Сенюк Н. А., Фильшинский М. Л.* Задачи по теории термопьезоэлектричества с подробными решениями.

*Сурдин В. Г.* Астрономические задачи с решениями.

*Николаев О. С.* Физика и астрономия: Курс практических работ для средней школы.

*Попова А. П.* Занимательная астрономия.

*Гамов Г.* Мистер Томпкинс в Стране Чудес, или истории о  $c$ ,  $G$  и  $\hbar$ .

*Гамов Г.* Мистер Томпкинс исследует атом.

*Эддингтон А.* Пространство, время и тяготение.

*Чернин А. Д.* Звезды и физика.

*Сажин М. В.* Современная космология в популярном изложении.

Серия «Классический университетский учебник»

*Квасников И. А.* Термодинамика и статистическая физика. В 4 т.

*Капитонов И. М., Ишханов Б. С., Юдин Н. П.* Частицы и атомные ядра.

*Кононович Э. В., Мороз В. И.* Общий курс астрономии.

*Колмогоров А. Н., Драгалин А. Г.* Математическая логика.

*Гнеденко Б. В.* Курс теории вероятностей.

*Петровский И. Г.* Лекции по теории обыкновенных дифференциальных уравнений.

Тел./факс:

(495) 135-42-46,

(495) 135-42-16,

E-mail:

URSS@URSS.ru

<http://URSS.ru>

**Наши книги можно приобрести в магазинах:**

«Библио-Глобус» (м. Лубянка, ул. Мясницкая, 6. Тел. (495) 925-2457)

«Московский дом книги» (м. Арбатская, ул. Новый Арбат, 8. Тел. (495) 203-8242)

«Молодая гвардия» (м. Полянка, ул. Б. Полянка, 28. Тел. (495) 238-5001, 780-3370)

«Дом научно-технической книги» (Ленинский пр-т, 40. Тел. (495) 137-6019)

«Дом деловой книги» (м. Пролетарская, ул. Марксистская, 9. Тел. (495) 270-5421)

«Гнозис» (м. Университет, 1 гум. корпус МГУ, комн. 141. Тел. (495) 939-4713)

«У Нептавра» (РГТУ) (м. Новослободская, ул. Чайнова, 15. Тел. (495) 973-4301)

«СПб. дом книги» (Невский пр., 28. Тел. (812) 311-3954)

shop top-kniga.ru **Цена 530.00р**

Синергетика\_ОтПрошлогоК 19 10 2006  
дущему(о) Моделирование к S9-428295

месг  
1.7.0.3.4  
итро1

С  
\_Н  
\_ЛН  
3



9 255746 000116

*Нельзя построить содержательную общую теорию нелинейных систем, – считал Джон фон Нейман.*

*Великий математик ошибался.*

*В этом убеждают книги этой серии, посвященные синергетической парадигме, нелинейной науке, бифуркациям, фракталам, хаосу и многим другим интересным вещам.*



## Валерий Иванович БЫКОВ

Родился в 1945 г. в Сретенске, Читинская область. Окончил Новосибирский государственный университет по специальности «математика». Работал в Институте катализа СО АН СССР и Вычислительном центре СО АН СССР (Красноярск), где в течение ряда лет возглавлял лабораторию математических задач химии. Доктор физико-

математических наук (1985 г., Черногоровка, Институт химической физики АН СССР), профессор, действительный член Международной академии наук Высшей школы, трижды соросовский профессор. В 1995 г. организовал кафедру моделирования и оптимизации систем в Красноярском государственном техническом университете. С 2005 г. профессор МГТУ им. Н. Э. Баумана.

Организатор ряда конференций по математическим проблемам химической кинетики и теории горения, член редакционных советов журналов «Физика горения и взрыва» и «Горение и плазмохимия». Автор более 200 научных статей, 9 монографий, две из которых изданы за рубежом, и трех научных пособий по математическому моделированию и оптимизации широкого круга физико-химических процессов.

356606 ID 32028



9 785484 002894 >

НАУЧНАЯ И УЧЕБНАЯ ЛИТЕРАТУРА



E-mail: [URSS@URSS.ru](mailto:URSS@URSS.ru)

Каталог изданий в Интернете:

<http://URSS.ru>

Тел./факс: 7 (495) 135-42-16

URSS Тел./факс: 7 (495) 135-42-46

Любые отзывы о настоящем издании, а также обнаруженные опечатки присылайте по адресу [URSS@URSS.ru](mailto:URSS@URSS.ru). Ваши замечания и предложения будут учтены и отражены на web-странице этой книги в нашем интернет-магазине <http://URSS.ru>