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

ГЛАВА 2

УРАВНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

2.1. СХЕМА КВАЗИРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

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

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

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

Существуют два типа балансных уравнений:

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

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

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

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

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

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

$$\sum_i l_j^i M_i \geqslant 0, \quad lM \geqslant 0. \tag{2.3}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

А. $\sum_i a_j^{0i} \varphi_i(\tau) = 0$ (т. е. $a^0 \varphi(\tau) = 0$) для всех $\tau \in [0, 1]$;

Б. $\sum_i a_j^i \varphi_i(\tau) = \text{const}$ (т. е. $a\varphi(\tau_1) = a\varphi(\tau_2)$ для всех $\tau_1, \tau_2 \in [0, 1]$);

В. $\sum_i l_j^i \varphi_i(\tau) \geqslant 0$ (т. е. $l\varphi(\tau) \geqslant 0$) для всех $\tau \in [0, 1]$;

Г. функция $S(\varphi(\tau))$ на отрезке $\tau \in [0, 1]$ — невозрастающая.

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

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

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

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

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

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

с другой стороны, используя однородность, получаем

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

Окончательно для однородных функций степени k

$$\sum_i M_i \partial f(M)/\partial M_i = kf(M). \tag{2.7}$$

В частности, для экстенсивных f

$$\sum_i M_i \partial f/\partial M_i = f(M), \tag{2.8}$$

а для интенсивных

$$\sum_i M_i \partial f/\partial M_i = 0. \tag{2.9}$$

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

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

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

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

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

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

2.2. СХЕМА ФОРМАЛЬНОЙ КИНЕТИКИ

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

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

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

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

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

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

$$\alpha_{r1}A_1 + \ldots + \alpha_{rn}A_n \to \beta_{r1}A_1 + \ldots + \beta_{rn}A_n, \tag{2.11}$$

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

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

Уравнения кинетики имеют вид

$$\dot{M} = \sum_r \gamma_r V_r w_r. \tag{2.12}$$

Предполагается, что выполнены следующие условия сохранения балансов:

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

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

$$\text{если } \sum_i l_j^i M_i = 0, \text{ то для любого } rV_r w_r \sum_r l_j^i\gamma_{ri} \geqslant 0. \tag{2.15}$$

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

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

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

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

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

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

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

Производная G в силу системы[1] (2.12) есть

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

Представим $\dot{G}$ как производную вспомогательной функции одной переменной λ. Для фиксированного состояния положим

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

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

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

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

$$\theta(\lambda) = \sum_r V_r w_r(\lambda). \tag{2.20}$$

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

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

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

---

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

2.3. СОГЛАСОВАНИЕ СХЕМ

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

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

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

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

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

$$w_r = \varphi_r \exp \sum_i \alpha_{ri} m_i. \tag{2.22}$$

Тогда

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

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

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

$$\sum_r V_r \varphi_r \exp \sum_i \alpha_{ri} m_i \geqslant \sum_r V_r \varphi_r \exp \sum_i \beta_{ri} m_i, \tag{2.23}$$

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

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

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

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

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

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

$$\sum_r V_r w_r \geqslant \sum_r V'_r w'_r. \qquad (2.23')$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Вклад s-й стадии в производство энтропии есть

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

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

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

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

Условие постадийного согласования состоит в том, что

$$(\gamma_s, \mu) w_s \leqslant 0 \tag{2.28}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\operatorname{sign} (\mu^p, \gamma_s) = \operatorname{sign} (\mu, \gamma_s). \tag{2.31}$$

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

$$\mu^p = f\mu + \chi, \tag{2.32}$$

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

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

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

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

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

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

2.4. РЕАЛИЗАЦИИ

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

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

переменных N, U, V был полным. Здесь мы используем обозначения, которых будем придерживаться и далее на протяжении всей главы:
N_i — количество i-го вещества (моль),
N — вектор с компонентами N_i (вектор состава),
U — внутренняя энергия (Дж),
V — объем.
Соответствующие сопряженные интенсивные величины хорошо известны:
$\mu_U = -\partial S(N, U, V)/\partial U = -1/T$,
$\mu_V = -\partial S(N, U, V)/\partial V = -P/T$,
$\mu_{Ni} = -\partial S(N, U, V)/\partial N_i = \mu_x^i/T$,
где T — температура (К), P — давление (Па), μ_x^i — химический потенциал i-го вещества (Дж/моль). Чтобы отличать величины $\mu_i = -\partial S/\partial M_i$ от их частного случая $-\partial S/\partial N_i$, в последнем далее употребляем верхний индекс: $\mu^i = -\partial S/\partial N_i$, $m^i = \mu^i/R = \mu_x^i/RT$.

Используя однородность энтропии, можно записать

$$S = -\sum_i \mu_i M_i = -\sum_i \mu^i N_i - U\mu_U - V\mu_V = \\ = -\sum_i \mu_x^i N_i/T + U/T + PV/T. \qquad (2.34)$$

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

$$d\left(S + \sum_i \mu_i M_i\right) = \sum_i M_i d\mu_i = 0, \\ \sum_i N_i d\mu^i + U d\mu_U + V d\mu_V = 0. \qquad (2.35)$$

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

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

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

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

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

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

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

$$\mu^i(c, u) = -\partial s(c, u)/\partial c_i, \quad \mu_U(c, u) = -\partial s(c, u)/\partial u. \tag{2.36}$$

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

$$\mu_V(c, u) = -s(c, u) - \sum_i \mu^i c_i - u\mu_U = -s(c, u) + \\ + \sum_i c_i \partial s(c, u)/\partial c_i + u\partial s(c, u)/\partial u. \tag{2.37}$$

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

$$\partial s(c, u)/\partial u = 1/T. \tag{2.38}$$

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

Балансные соотношения в рассматриваемом случае записываются сразу в каноническом виде

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

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

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

$$\sum_j a_j^i > 0. \tag{2.40}$$

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

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

$$\alpha_{r1}A_1 + \ldots + \alpha_{rn}A_n \to \beta_{r1}A_1 + \ldots + \beta_{rn}A_n, \qquad (2.41)$$

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

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

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

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

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

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

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

$$\text{А. } w_r = \varphi_r \exp \sum_i \alpha_{ri} m^i, \tag{2.42}$$

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

Б. $\varphi_r = \varphi_r(T) \geqslant 0$,

В. $\varphi_r = \text{const} > 0$.

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

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

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

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

Б. $\varphi_s = \varphi_s(T) \geqslant 0$,

В. $\varphi_s = \text{const} > 0$.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} &H=\text{const},\\ &\sum_i a_j^i N_i=b_j=\text{const},\\ &N_i\geqslant 0. \end{aligned} \tag{2.50}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

Как и для изолированной системы, определим термодинамическую функцию Ляпунова

$$G_{HU_1}(N,\ H)=-\tilde{S}\,(N,\ H)/R. \tag{2.52}$$

Производная G_{HU_1} в силу системы (2.45′) совпадает с (2.46).

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

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

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

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

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

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

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

$$\tilde{S} = S(N, U, V) + S_т(U_т, V_т). \tag{2.53}$$

Балансные соотношения:

$$\begin{aligned} &U + U_т = \tilde{U} = \text{const}, \\ &V = \text{const} > 0,\ V_т = \text{const} > 0, \\ &\sum_i a_j^i N_i = b_j = \text{const},\ N_i \geqslant 0. \end{aligned} \tag{2.54}$$

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

$$\begin{aligned} &\partial[S(N, U, V) + S_т(\tilde{U} - U, V_т)]/\partial U = 0, \\ &\partial S(N, U, V)/\partial U = (\partial S_т(U_т, V_т)/\partial U_т)_{U_т = \tilde{U} - U}, \\ &T = T_т, \end{aligned} \tag{2.55}$$

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

$$\tilde{S}(N, V, \bar{U}, V_т) = S(N, U(N, V, \bar{U}, V_т), V) + \\ + S_т(\bar{U} - U(N, V, \bar{U}, V_т), V_т). \tag{2.56}$$

Используя (2.55), убеждаемся, что

$$m^i(N, \text{const}) = -R^{-1}(\partial S(N, U, V)/\partial N_i)_{U=U(N,V,\tilde{U},V_т)} = \\ = -R^{-1}\partial\tilde{S}(N, V, \tilde{U}, V_т)/\partial N_i. \tag{2.57}$$

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

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

или, предполагая постадийное согласование с термодинамикой,

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

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

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

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

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

где $T_т = (dS_т(\lambda, 1)/d\lambda)^{-1}$, $\lambda = \bar{U}/V_т$. Обозначим решение (2.58) $U(N, V, T_т)$.

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

$$\tilde{S}(N, V, \bar{U}, V_т) - S_т(\bar{U}, V_т) \to \\ \to S(N, U(N, V, T_т), V) - U(N, V, T_т)/T_т. \tag{2.61}$$

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

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

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

Так же, как и в (2.57), получаем

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

Соответствующая изотермическим изохорическим условиям термодинамическая функция Ляпунова есть

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

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

$$EA_U \rightleftharpoons EA_{Uт}, \tag{2.63}$$

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

$$\begin{aligned} \mu_U &= -\partial\tilde{S}(N, U, V, U_т, V_т)/\partial U = -1/T, \\ \mu_{Uт} &= -\partial\tilde{S}(N, U, V, U_т, V_т)/\partial U_т = -1/T_т. \end{aligned} \tag{2.64}$$

Скорость стадии (2.63) запишем как

$$w_U = \varphi_U(\exp(-E/RT) - \exp(-E/RT_т)), \tag{2.65}$$

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

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

$$w_U = k_Ф(T - T_т), \tag{2.66}$$

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

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

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

$$\begin{pmatrix} \dot{U} \\ \dot{U}_т \end{pmatrix} = V_U \begin{pmatrix} -E \\ E \end{pmatrix} \varphi_U [\exp(-E/RT) - \exp(-E/RT_т)], \tag{2.67}$$

где V_U — экстенсивная величина, «объем» области контакта системы и резервуара, $V_U \geqslant 0$,
$T = (\partial S(N, U, V)/\partial U)^{-1} = T(N, U, V)$,
$T_т = (\partial S_т(U_т, V_т)/\partial U_т)^{-1} = T_т(U_т, V_т)$,
$\varphi_U = \varphi_U(N, U, V, U_т, V_т) \geqslant 0$.

Балансные уравнения и неравенства для (2.67):

$$\text{а)}\ U + U_т = \bar{U} = \text{const}, \quad \text{б)}\ V = \text{const} \geqslant 0, \tag{2.68}$$

$$\text{в)}\ V_т = \text{const} \geqslant 0, \quad \text{г)}\ \sum_i a_j^i N_i = b_i = \text{const}, \quad \text{д)}\ N_i \geqslant 0.$$

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

$$G_{VU_т}(N, U, U_т, V, V_т) = -[S(N, U, V) + S_т(U_т, V_т)]/R. \tag{2.69}$$

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

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

$$S(N, U, V) + S_т(\bar{U} - U, V_т) - S_т(\bar{U}, V_т) \to S(N, U, V) - U/T_т \tag{2.70}$$

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

$$G_{VT_т}(N, U, V, T_т) = [-S(N, U, V) + U/T_т]/R. \tag{2.71}$$

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

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

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

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

Ляпунова (2.71) в силу системы (2.72):

$$\dot{G}_{VT_\text{т}} = -V\sum_s w_s \ln\frac{w_s^+}{w_s^-} - V_U w_U \ln\frac{w_U^+}{w_U^-}, \tag{2.73}$$

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

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

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

$$\dot{G}_{VT_\text{т}} = -V\sum_s w_s \ln\frac{w_s^+}{w_s^-} - V_U E k_\Phi \frac{(T_\text{т} - T)^2}{RTT_\text{т}}. \tag{2.74}$$

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

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

$$S(N, U, V) + S_\text{т}(\bar{U} - U - PV, V_\text{т}) - S_\text{т}(\bar{U}, V_\text{т}) \to \\ \to S(N, U, V) - (U + PV)/T_\text{т} \tag{2.75}$$

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

$$\partial S(N, U, V)/\partial U = 1/T = 1/T_\text{т} = \text{const}, \\ \partial S(N, U, V)/\partial V = P/T = \text{const}. \tag{2.76}$$

Термодинамическая функция Ляпунова для этих условий есть — Y/R:

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

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

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

$$\dot{N} = V\sum_r \gamma_r \varphi_r \exp\sum_i \alpha_{ri} m^i(N, H, P), \\ \dot{H} = V_U \varphi_U E[\exp(-E/RT_\text{т}) - \exp(-E/RT)], \tag{2.78}$$

Таблица 2.1. **Основные функции химической термодинамики для класси**

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

где $H = U + PV$ — энтальпия, $T = T(N, H, P)$, $\varphi_r = \varphi_r(N, H, P) \geqslant 0$, $V = V(N, H, P) > 0$, $V_U = V_U(N, H, P, T_т) \geqslant 0$, $\varphi_U = \varphi_U(N, H, P, T_т) \geqslant 0$.

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

$$\dot{H} = V_U k_ф E(T_т - T). \tag{2.79}$$

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

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

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

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

Термодинамическую функцию Ляпунова системы (2.78) определим как

$$G_{PT_т}(N, H, P, T_т) = -(S - H/T_т)/R. \tag{2.81}$$

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

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

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

ческих условий

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

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

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

$$\tilde{U} = U(N, S, V) + U_т(S_т, V_т). \tag{2.82}$$

Параметры N, S, V, $S_т$, $V_т$ не являются независимыми — они связаны условием теплового равновесия

$$\partial U(N, S, V)/\partial S = \partial U_т(S_т, V_т)/\partial S_т. \tag{2.83}$$

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

$$\partial[U(N, S, V) + U_т(\tilde{S} - S, V_т)]/\partial S = 0, \tag{2.84}$$

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

$$\tilde{U} - U_т(\tilde{S}, V_т) = U(N, S, V) + U_т(\tilde{S} - S, V_т) - U_т(\tilde{S}, V_т) \to \\ \to U - TS = F. \tag{2.85}$$

Аналогично найдем G как предел при $\tilde{S}$, $V_т \to \infty$, $\tilde{S}/V_т = \text{const}$ разности $\tilde{U} - U_т(\tilde{S}, V_т)$. При постоянном давлении $\tilde{U} = U + PV + U_т(S_т, V_т)$.

Таблица 2.2 **Представление основных термодинамических величин с по**

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

Примечание. Производные берутся при соответствующих условиях.

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

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

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

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

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

мощью характеристических функций

величины

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

предполагается монотонно возрастающей функцией T;

$$PV = RT\sum_i N_i. \tag{2.87}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

N_0 — число Авогадро — число частиц в моле,

$\hbar$ — постоянная Планка,

M_i — масса одной частицы i-го вещества,

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

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

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

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

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

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

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

— уравнение состояния идеального газа.

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

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

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

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

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

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

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

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

Таблица 2.3. **Нелокальные связи между**

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

две оставшиеся? Ответы на три возможных варианта этого вопроса приведены в табл. 2.3. Там же выписаны выражения для возможного вида характеристической функции $F(N,\ T,\ V)$. Ее естественные переменные — N, T, V. Выведем для примера один столбец формул из табл. 2.3. Пусть задана функция $U = U(N,\ T,\ V)$. Поскольку при $T < T_1$ она не определена, нельзя воспользоваться принципом Нернста ($S = 0$ при $T = 0$) и формулой $S = \int\limits_0^T (1/T') \times$ $\times\, (\partial U\,(N,\ T',\ V)/\partial T')\, dT'$ для поиска энтропии. Энтропию $S(N,\ T,\ V)$ однозначно по функции $U(N,\ T,\ V)$, заданной в области температур, отделенной от нуля, определить невозможно. При каком-то одном значении $T_0 \in [T_1,\ T_2]$ можно выбрать функцию $S(N,\ T_0,\ V)$ совершенно произвольно, тогда при других $T \in [T_1,\ T_2]$ она находится однозначно:

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

В соответствии с этим определяется и свободная энергия

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

функциями $U(N, T, V)$, $S(N, T, V)$, $P(N, T, V)$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

— энергия не зависит от объема.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$S(N, U, V) = RS_0(N) + R \sum_i N_i \Big[-\ln(N_i/V) +$$

$$+ (c_{Vi}/R) \ln\left(\left(U - \sum_j N_j (u_{j0} - c_{Vj}T_0)\right) \Big/ \sum_k c_{Vk}N_k\right)\Big], \qquad (2.109)$$

$$S(N, T, P) = RS_0(N) + R \sum_i N_i \Big[-\ln\left(N_i \Big/ \sum_j N_j\right) -$$

$$- \ln(P/R) + (c_{Pi}/R) \ln T\Big], \qquad (2.110)$$

$$S(N, H, P) = RS_0(N) + R \sum_i N_i \Big[-\ln\left(N_i \Big/ \sum_j N_j\right) - \ln(P/R) +$$

$$+ c_{Pi}/R) \ln\left(\left(H - \sum_j N_j (u_{j0} - c_{Vj}T_0)\right) \Big/ \sum_k c_{Pk}N_k\right)\Big]. \qquad (2.111)$$

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

$$G_{UV} = -S/R = -S_0(N) + \sum_i N_i \left[\ln(N_i/V) - (c_{Vi}/R) \ln \left(\left(U - \right. \right. \right.$$

$$\left. \left. \left. - \sum_j N_j (u_{j0} - c_{Vj} T_0) \right) \Big/ \sum_k c_{Vk} N_k \right) \right], \qquad (2.112)$$

$$G_{HP} = -S/R = -S_0(N) + \sum_i N_i \left[\ln \left(N_i \Big/ \sum_j N_j \right) + \ln(P/R) - \right.$$

$$\left. - (c_{Pi}/R) \ln \left(\left(H - \sum_j N_j (u_{0j} - c_{Vj} T_0) \right) \Big/ \sum_k c_{Pk} N_k \right) \right], \qquad (2.113)$$

$$G_{TV} = (U - TS)/RT = -S_0(N) + \sum_i N_i [\ln(N_i/V) -$$

$$- (c_{Vi}/R) \ln T + (u_{i0} + c_{Vi}(T - T_0))/RT], \qquad (2.114)$$

$$G_{TP} = (H - TS)/RT = -S_0(N) + \sum_i N_i [\ln(N_i/V) + \ln(P/R) -$$

$$- (c_{Pi}/R) \ln T + (u_{i0} + RT_0 + c_{Pi}(T - T_0))/RT]. \qquad (2.115)$$

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

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

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

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

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

$$G^*_{TV}(N, T^*, V) = \sum_i N_i \left[\ln\left(N_i/N_i^*\right) - 1\right] \qquad (2.114')$$

$$G^*_{TP}(N, T^*, P^*) = \sum_i N_i \left[\ln\left(N_i/N_i^*\right) - \ln\left(\sum_j N_j \Big/ \sum_k N_k^*\right)\right], \qquad (2.115')$$

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

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

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

2.5. ЛИНЕЙНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

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

Пусть заданы:

а) список веществ $A_1, \ldots, A_n$;

б) механизм реакции — список стехиометрических уравнений элементарных стадий;

в) набор безразмерных псевдопотенциалов $m^i(c, T)$ — функций концентраций и температуры;

г) условия протекания реакции, в силу которых c, T можно выразить через N и постоянные.

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

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

Обозначим положительную точку равновесия N^*. В этой точке

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

для всех s.

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

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

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

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

$$d(N - N^*)/dt = - V^* \sum_s \gamma_s \varphi_s^* \left[\exp \sum_i \alpha_{si} m^{i*} \right] \times$$

$$\times \sum_{i,j} \gamma_{si} (\partial m^i/\partial N_j)_{N=N^*} (N_j - N_j^*), \tag{2.118}$$

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

В формулу (2.118) входит выражение

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

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

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

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

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

Введем еще одно обозначение:

$$w_s^* = w_s^+ (N^*, \text{ const}) = w_s^- (N^*, \text{ const}) = \varphi_s (N^*, \text{ const}) \exp \sum_i \alpha_{si} m^i (N^*,$$

$$\text{const}) = \varphi_s (N^*, \text{ const}) \exp \sum_i \beta_{si} m^i (N^*, \text{ const}). \tag{2.121}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Дальнейшая последовательность простых рассуждений доказывает сформулированные свойства матрицы K.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\mathrm{sp}\,(a|\gamma\rangle\langle\gamma'|) = a\langle\gamma|\gamma'\rangle. \qquad (2.130)$$

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

$$\sum_i \chi_i^k = \mathrm{sp}K^k = (-V^*)^k \sum_{s_1,\ldots,s_k} w_{s_1}^* \ldots w_{s_k}^* \,\mathrm{sp}\,[|\gamma_{s_1}\rangle\langle\gamma_{s_1}|\gamma_{s_2}\rangle \ldots$$

$$\ldots\langle\gamma_{s_{k-1}}|\gamma_{s_k}\rangle\langle\gamma_{s_k}|] = (-V^*)^k \sum_{s_1,\ldots,s_k} w_{s_1}^* \ldots w_{s_k}^* \langle\gamma_{s_1}|\gamma_{s_2}\rangle \times$$

$$\times\langle\gamma_{s_2}|\gamma_{s_3}\rangle \ldots \langle\gamma_{s_k}|\gamma_{s_1}\rangle. \qquad (2.131)$$

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

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

$$(-1)^k \sum_{1 \leqslant i_1 < \ldots < i_k \leqslant l} \chi_{i_1} \ldots \chi_{i_k} = \sum_{s_1 < \ldots < s_k} V^{*k} w^*_{s_1} \ldots w^*_{s_k} \operatorname{Gr}(\gamma_{s_1}, \ldots, \gamma_{s_k}), \tag{2.132}$$

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

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

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

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

$$K|_L = \left[\begin{array}{c|c} -V^* w^*_1 \langle\gamma_1|\gamma_1\rangle + \langle e_1|K_1 e_1\rangle & \langle e_1|K_1 e_2\rangle \ldots \\ \hline \langle e_2|K_1 e_1\rangle & \\ \vdots & \qquad K'_1 \\ & \end{array}\right], \tag{2.133}$$

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

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

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

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

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

$$\sum_{1<s_1<\ldots<s_k} V^{*k} w^*_{s_1} \ldots w^*_{s_k} \mathrm{Gr}(\gamma_{s_1}, \ldots, \gamma_{s_k}) +$$

$$+ V^* w^*_1 \langle \gamma_1 | \gamma_1 \rangle \sum_{1<s_1<\ldots<s_{k-1}} V^{*k-1} w^*_{s_1} \ldots w^*_{s_{k-1}} \mathrm{Gr}(\gamma'_{s_1}, \ldots, \gamma'_{s_{k-1}}), \tag{2.135}$$

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

$$\mathrm{Gr}(\gamma_1, \gamma_{s_1}, \ldots, \gamma_{s_{k-1}}) = \begin{vmatrix} \langle \gamma_1 | \gamma_1 \rangle & \langle \gamma_{s_1} | \gamma_1 \rangle & \ldots \\ \langle \gamma_1 | \gamma_{s_1} \rangle & & \\ \vdots & & \langle \gamma_{s_i} | \gamma_{s_j} \rangle \end{vmatrix}. \tag{2.136}$$

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

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

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

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

2.6. ЗАКОН ДЕЙСТВИЯ МАСС И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОГРАНИЧЕНИЯ

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

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

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

В таком случае систему называют ***кинетически идеальной.***

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

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

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

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

Если для изучаемой химической системы

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

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

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

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

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

где $\varphi_r(T) = k_r(T)\exp\left(-\sum_i \alpha_{ri}m_0^i(T)\right)$, $m^i(c, T) = \ln c_i + m_0^i(T)$ согласно (2.139).

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

$$\sum_{i,r} w_r\gamma_{ri}\partial S_i/\partial N_i \geqslant 0,\quad \sum_{i,r} w_r\gamma_{ri}m^i \leqslant 0,$$
$$\sum_{i,r} m^i\gamma_{ir}\varphi_r \exp\sum_j \alpha_{rj}m^j \leqslant 0, \tag{2.141}$$

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

$$\sum_r \varphi_r(\gamma_r, m)\exp(\alpha_r, m) \leqslant 0, \tag{2.142}$$

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

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

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

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

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

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

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

$$\sum_r \varphi_r(T) \exp(\alpha_r, m) \geqslant \sum_r \varphi_r(T) \exp(\beta_r, m) \qquad (2.144)$$

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

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

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

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

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

для всех $m \in R^n$.

Условие сбалансированности (2.24) в этих обозначениях приобретает вид

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

для всех $m \in R^n$.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$2A_1 \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} A_1 + A_2, \quad 2A_2 \underset{-2}{\overset{2}{\rightleftharpoons}} A_1 + A_2,$$
$$2A_1 \underset{-3}{\overset{3}{\rightleftharpoons}} 2A_2; \quad x_1 = \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad x_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \end{pmatrix}, \quad x_3 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}; \tag{2.151}$$

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

$$(\varphi_1 + \varphi_3 - \varphi_{-1} - \varphi_{-3}) \exp 2m^1 + (\varphi_2 + \varphi_{-3} - \varphi_{-2} - \varphi_3) \exp 2m^2 + \\ + (\varphi_1 + \varphi_{-2} - \varphi_1 - \varphi_2) \exp (m^1 + m^2) \geqslant 0 \tag{2.152}$$

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

$$\psi_1 = \varphi_1 + \varphi_3 - \varphi_{-1} - \varphi_{-3} = (\varphi_1 - \varphi_{-1}) + (\varphi_3 - \varphi_{-3}) \geqslant 0, \\ \psi_2 = \varphi_2 + \varphi_{-3} - \varphi_{-2} - \varphi_3 = (\varphi_2 - \varphi_{-2}) - (\varphi_3 - \varphi_{-3}) \geqslant 0. \tag{2.153}$$

Исследуя неравенство

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$w_s^+ = k_s^+(T)\prod_{i=1}^{n} c_i^{\alpha_{si}} = \varphi_s^+(T)\exp\sum_i \alpha_{si}m^i,$$

$$w_s^- = k_s^-(T)\prod_{i=1}^{n} c_i^{\beta_{si}} = \varphi_s^-(T)\exp\sum_i \beta_{si}m^i, \qquad (2.156)$$

$$\varphi_s^+ = k_s^+(T)\exp\left[-\sum_i \alpha_{si}m_0^i(T)\right],$$

$$\varphi_s^- = k_s^-(T)\exp\left[-\sum_i \beta_{si}m_0^i(T)\right].$$

Условие постадийного согласования имеет очень простой вид:

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

для всех s, T.

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

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

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

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

удовлетворяют неравенству

$$\sum_r (m, \gamma_r)\, \varphi_r \exp(m, \alpha_r) \leqslant 0 \qquad (2.158)$$

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

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

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

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

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

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

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

Так же может быть получен алгебраический критерий существования комплексно-сбалансированных точек. Он доказан Ф. Хорном и М. Фейнбергом. Пусть $x_1, \ldots, x_p$ — совокупность всех различных векторов из набора $\alpha_1, \ldots, \alpha_q, \beta_1, \ldots, \beta_q$. Обозначим A «вектор» с координатами — символами A_i. Скалярное произведение (x_j, A) — формальная сумма $\sum_i x_{ji} A_i$. Эти скалярные произведения называются *комплексами*. Стехиометрическое уравнение каждой элементарной реакции есть $(x_i, A) \to (x_j, A)$ для некоторых номеров $i, j \in \{1, \ldots, p\}$, $i \neq j$. Если стехиометрическое уравнение r-й реакции есть $(x_i, A) \to (x_j, A)$, то $\alpha_r = x_i$, $\beta_r = x_j$, $r \in R_{i+} \cap R_{j-}$. Рассмотрим ориентированный граф, вершины которого отождествляются с комплексами. Вершины (x_i, A), (x_j, A) соединяются ребром, ориентированным от (x_i, A) к (x_j, A), если константа скорости реакции $(x_i, A) \to (x_j, A)$ больше нуля. Полученный ориентированный граф называется *графом превращений комплексов*.

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

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

1. Каждая компонента графа превращений комплексов ориентированно связна.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} G_{TV} &= \sum_i N_i \left[\ln(N_i/V) - 1 + m_0^i(T) \right] + f(T, V)/RT, \\ F &= RT \sum_i N_i \left[\ln(N_i/V) - 1 + m_0^i(T) \right] + f(T, V), \end{aligned} \tag{2.162}$$

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

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

Внутреннюю энергию U найдем как $F + TS$:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

В этих обозначениях термодинамическая функция скорости представляется как

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

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

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

$$\alpha_{s1}A_1 + \ldots + \alpha_{sn}A_n + E_sA_U \rightleftharpoons \beta_{s1}A_1 + \ldots + \beta_{sn}A_n + E_s\mathrm{A}_U. \tag{2.171}$$

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

$$T^{c^+_{Vs}/R}\left[\exp\left(\delta_s^+ - (E_s + E_{s0}^+)/RT\right)\right]\prod_i c_i^{\alpha_{si}} - T^{c^-_{Vs}/R}\left[\exp\left(\delta_s^- - \right.\right.$$

$$\left. - (E_s + E_{s0}^-)/RT\right)\Big]\prod_i c_i^{\beta_{si}}. \tag{2.172}$$

Скорость стадии отличается от (2,172) только постоянным неотрицательным множителем. Величины $E_s + E_{s0}^+$ и $E_s + E_{s0}^-$ называются *энергиями активации прямой и обратной реакций* соответственно.

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

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

Замечание. Существует традиция опускать степенные множители $T^{c_s/R}$ в зависимостях констант скорости от температуры. Мотивируют это тем, что обычно они меняются намного медленнее

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

2.7. ПРИМЕЧАНИЯ И БИБЛИОГРАФИЯ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ЛИТЕРАТУРА

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

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