

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
КРАСНОЯРСКИЙ ФИЛИАЛ
ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР

А. Н. ГОРБАНЬ

ОБХОД РАВНОВЕСИЯ

уравнения химической кинетики
и их термодинамический анализ

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



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
Новосибирск · 1984

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

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

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

Рецензенты *В. О. Бышев, Р. Г. Хлебоброс*

ПРЕДИСЛОВИЕ



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

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

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

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

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

Возникли вопросы, имеющие для химической кинетики общее значение:

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

— Как оценить предельную величину сверхравновесия?

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Р. Г. Хлебопрос, Г. С. Яблонский

ЛИТЕРАТУРА

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



ВВЕДЕНИЕ



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

При построении кинетической модели можно выделить следующие этапы:

А — составление списка веществ;

Б — построение термодинамических функций;

В — принятие гипотезы о механизме реакции¹;

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

Д — поиск констант скорости.

Если выполнены все этапы А—Д, то исследователь получает систему дифференциальных уравнений и при фиксированных условиях протекания реакции может, задав начальные условия, вычислить зависимость состава от времени. Если же, например, выполнены только этапы А, Б, то однозначной зависимости уже не найти. Все же и в этом случае можно получить некоторую качественную информацию о допустимом виде таких зависимостей. Дело в том, что если известны результаты начальных этапов, то уравнения уже не могут быть произвольными. Так, этап А фиксирует число переменных и набор балансных соотношений (линейных законов сохранения). Совместно с условием неотрицательности концентраций это позволяет указать по начальным данным многогранник, в котором должен находиться вектор состава системы в ходе реакции — балансный многогранник (используется также термин «многогранник реакции» — см. [8]). Если выполнен этап Б, то известны термодинамические функции Ляпунова, которые монотонно уменьшаются вдоль траектории. Это накладывает ограничения на возможный вид зависимости состава от времени. Принятие гипотезы о механизме реакции еще более сужает совокупность возможных траекторий [44]. Все эти ограничения на траектории системы могут быть описаны без прямого обращения к кинетическим уравнениям, от которых требуется лишь согласованность с термодинамикой и данным механизмом реакции.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6 ноября 1983 г.

Красноярск

ЛИТЕРАТУРА

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

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

54. **Boyd R. K.** Detail balance in a chemical kinetics as a consequence of microscopic reversibility.— *J. Chem. Phys.*, 1974, v. 60, N 6, p. 1214—1220.
55. **Feinberg M., Horn F.** Dynamics of open chemical systems and the algebraic structure of the underlying reaction network.— *Chem. Eng. Sci.*, 1974, v. 29, N 3, p. 775—787.
56. **Стратонович Р. Л.** Флуктуационно-диссипативная термодинамика с временно-четными и временно-нечетными переменными.— *Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика, астрономия.* 1970, № 5, с. 479—486.
57. **Тимофеев-Ресовский Н. В.** Генетика, эволюция и теоретическая биология.— *Природа*, 1980, № 9, с. 64.
58. **Иваницкий Г. Р., Кринский В. И., Сельков Е. Е.** Математическая биофизика клетки. М.: Наука, 1978. 310 с.
59. **Марке К., Энгельс Ф.** Собр. соч. Изд., 2-е, т. 20, с. 82, 84.
60. **Шноль С. Э.** Физико-химические факторы биологической эволюции. М.: Наука, 1979. 262 с.
61. **Эйген М., Шустер П.** Гиперцикл. Принципы самоорганизации макромолекул. М.: Мир, 1982. 270 с.
62. **Нейман Дж. фон, Моргенштерн О.** Теория игр и экономическое поведение. М.: Наука, 1970. 708 с.
63. **Романовский Ю. М., Степанова Н. В., Чернавский Д. С.** Математическое моделирование в биофизике. М.: Наука, 1975. 343 с.
64. **Холдэн Дж. Б. С.** Факторы эволюции. М.—Л.: Биомедгиз, 1935. 122 с.
65. **Розен Р.** Принцип оптимальности в биологии. М.: Мир, 1969. 215 с.
66. **Экстремальные принципы в биологии и физиологии/Ханин М. А., Дорфман Н. Л., Бухаров И. Б., Левадный В. Г. М.** М.: Наука, 1978.
67. **Инсаров Г. Э., Семенов С. М.** Математическое моделирование биоценозов на основе принципа Холдейна — Семейского.— В кн.: Термодинамика и кинетика биологических процессов. М.: Наука, 1980, с. 240—246.
68. **Несколько задач динамики сообществ/Горбань А. Н., Охонин В. А., Хлебопрос Р. Г. и др.** Красноярск, 1980. 52 с. Препринт/ИФ СО АН СССР.
69. **Киттель Ч.** Статистическая термодинамика. М.: Наука, 1977. 336 с.
70. **Румер Ю. Б., Рывкин М. Ш.** Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М.: Наука, 1977. 552 с.
71. **Карапетьянц М. Х.** Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 583 с.
72. **Кричевский И. Р.** Понятия и основы термодинамики. М.: Химия, 1970. 439 с.
73. **Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.** Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974. 400 с.
74. **Киперман С. Л.** Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979. 349 с.
75. **Семенов Н. Н.** Развитие теории цепных реакций и теплового самовоспламенения. М.: Знание, 1969. 94 с.
76. **Яблонский Г. С., Спивак С. И.** Математические модели химической кинетики. М.: Знание, 1977. 64 с.
77. **Рокафеллар Р.** Выпуклый анализ. М.: Мир, 1973. 469 с.
78. **Демидович Б. П.** Лекции по математической теории устойчивости. М.: Наука, 1967. 472 с.
79. **Кутателадзе С. С.** Основы функционального анализа. Новосибирск: Наука, 1983. 220 с.

