Глава 2

ФОРМАЛИЗМ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

§ 1. ЭЛЕМЕНТЫ КАЧЕСТВЕННОЙ ТЕОРИИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

Мы не ставим своей целью дать здесь сколько-нибудь полное изложение основ качественной теории. Его можно найти в известных учебниках и монографиях [1—6]. В этом параграфе предлагается лишь краткая сводка основных понятий— своего рода словарь.

Описание «сложного» поведения химических реакций во времени возможно лишь в рамках нестационарных кинетических моделей. Они представляют собой, как правило, системы обыкновенных дифференциальных уравнений вида

$$\frac{dc}{dt} = f(c, k), \tag{2.1}$$

где c — вектор переменных; k — вектор параметров. В правой части (2.1) обычно нет времени t в явном виде, такие системы называются автономными.

Фазовым пространством системы (2.1) называют пространство векторов c. Точка в нем задается координатами c_1, \ldots, c_n . Множество точек фазового пространства представляет совокупность всех возможных состояний системы. Фазовым пространством может служить не только векторное пространство, но и некоторая его часть. Так, для уравнений химической кинетики переменными служат концептрации или количества веществ в системе. Их значения не могут быть отрицательными. Поэтому естественно ограничиваться множеством тех c, у которых все компоненты пеотрицательны: $c_i \ge 0$. Будем далее называть такие c неотрица-

тельными. Положительными, естествению, называют те c, у которых все компоненты положительны: $c_i > 0$.

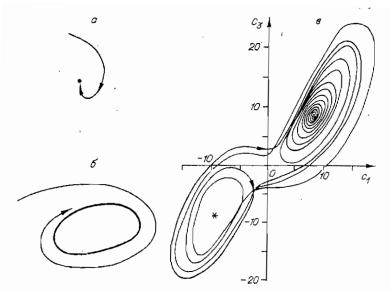
Уравнения химической кинетики обладают следующими свойствами: для любых неотрицательных начальных условий c_0 существует и единственно решение (2.1) $c(t, k, c_0)$, принимающее в начальный момент значения $c_0: c(0, k, c_0) = c_0$. Решение определено на всей положительной полуоси времени $t \in [0, \infty)$, является непрерывной и дифференцируемой функцией от t, k, c_0 и неотрицательно при $t \ge 0$.

В химической кинетике естественно рассматривать решения (2.1) для $t \ge 0$ на положительной полуоси $[0, \infty)$. Вообще говоря, функция $c(t,k,c_0)$ может быть определена и при отрицательных t. Однако при этом величины концентраций могут принимать отрицательные значения, что лишено

физического смысла.

Фазовой полутраекторией (положительной) будем называть кривую в фазовом пространстве, точки которой есть значения $c(t, k, c_0)$ при фиксированных k, c_0 и $t \in [0, \infty)$. $c\left(t,k,c_{0}
ight)$ определено (и имеет физический смысл) также при $t \in (-\infty, 0]$, то нужно говорить об отрицательной полутраектории — значениях $c(t, k, c_0)$ при $t \in (-\infty, 0]$ и целой траектории — значениях $c(t, k, c_0)$ при $t \in (-\infty, \infty)$. Движение точки по фазовой траектории или полутраектории отражает для химической системы изменение состава смеси в ходе реакции. Частным случаем фазовой трасктории является точка покоя (особая точка): $c(\hat{t}, k, c_0) \equiv c_0$; $\hat{f}(c_0, k) = 0$. Если движение начинается из точки покоя, то системя в ней и останется. Для закрытой химической системы, т. е. системы, не обменивающейся веществом с окружающей средой, точка покоя называется в химии положением равновесия, для открытой системы — стационарным состоянием. Специальная задача — выяснение числа точек покоя. О ней будет говориться далее, прежде всего применительно к гетерогенным каталитическим реакциям.

Важными являются понятия ω -предельной (ω в смысле последней — «от α до ω ») точки и ω -предельного множества. Точка c_1 называется ω -предельной для решения (2.1) $c(t,k,c_0)$, если это решение подойдет к c_1 сколь угодно близко после сколь угодно большого промежутка времени, т. е. существует такая последовательность $\{t_1,\ldots,t_n,\ldots\},\ t_n\to\infty$, что $c(t_n,k,c_0)\to c_1$. Мпожество всех ω -предельных точек для $c(t,k,c_0)$ пазывается ω -предельным множеством и обозначается нами $\omega(k,c_0)$. $\omega(k,c_0)$ может состоять из одной точки покоя — это простейший случай (рис. 2.1, a). Оно может само быть замкнутой траекторией — предельным циклом (рис. 2.1, δ). Для систем с двумя переменными (на



 $Puc.~2.I.~\omega$ — предельные множества. a — точка покоя; δ — предельный цики; s — аттрактор Лоренца (проекция на плоскость (c_1, c_3) σ =10, r=30, b=8/3).

плоскости) детальный анализ типичных случаев проведен в монографии [11]. Однако уже для трехмерных систем такой анализ не осуществлен до сих пор. Сравнительно недавно, в 1963 г., Лоренцом обнаружено, что простая на вид система трех уравнений [7—9]: $\dot{c}_1 = \sigma(c_1-c_2)$; $\dot{c}_2 = -c_2 + +rc_1-c_1c_3$; $\dot{c}_3 = -bc_3 + c_1c_2$ (где σ , r, b— параметры) — имеет предельное множество пеожиданно сложной природы. На рис. 2.1, s показано, как ведет себя траектория этой системы. Такое предельное множество получило назвапие аттрактор Лоренца («аттрактор» — от английского «to attract» — притягивать). Предельные множества, аналогичные аттрактору Лоренца, называют странными аттракторами.

Важная задача качественного анализа — выяснение вопроса о структуре о-предельных множеств системы. К сожалению, не существует общего метода решения этой задачи. Исключение составляют, пожалуй, два случая: детально изученный двумерный и многомерный, но вблизи точки покоя. В последнем случае прежде всего решается вопрос об устойчивости точки покоя и, в частности, является ли она о-предельной для близких к ней начальных данных. Понятие устойчивости играет большую роль в качественной теории, поэтому остановимся на нем подробнее. Есть устойчивость в малом — к достаточно небольшим возмущениям — и устой-

чивость в большом — к возмущениям конечной заранее заданной величины либо (часто) произвольным. Эти виды устойчивости не совпадают. Доказав устойчивость системы в малом, т. е. существование такого є, что относительно возмущений, меньших є, система устойчива, мы еще ничего не можем сказать об устойчивости в большом. Есть простая механическая аналогия — шарик на дне чашки. Если бы стенки чашки были неограниченно высоки, то при любых отклонениях шарик скатывался бы на дно (асимптотическая устойчивость в большом). Если же взять чашу ограниченных размеров, то при небольших отклонениях шарик вернется к исходному состоянию (асимптотическая устойчивость в малом), а при некоторых больших — выскочит из чаши (т. е. асимптотической устойчивости в большом нет).

Дадим точные определения. Пусть $c(t, k, c_0)$ — решение системы (2.1), удовлетворяющее начальному условию $c(t_0) = c_0$. Это решение называется устойчивым (по Ляпунову), если для любого сколь угодно малого $\varepsilon > 0$ можно указать такое $\delta > 0$, что из перавенства

$$\left| c_0 - \widetilde{c}_0 \right| < \delta \tag{2.2}$$

следует

$$|c(t, k, c_0) - c(t, k, \widetilde{c_0})| < \varepsilon,$$
 (2.3)

где c_0 и c_0 — неременные системы в момент t=0 в невозмущенном и возмущенном случаях соответственно.

Решение $c(t,k,c_0)$ называется асимптотически устойчивым, если оно устойчиво по Ляпунову и существует такое $\delta > 0$, что из неравенства (2.2) следует

$$|c(t, k, c_0) - c(t, k, \widetilde{c_0})| \to 0$$
 при $t \to \infty$. (2.4)

Поскольку точки покоя — частный случай траекторий $c(t,k,c_0)\equiv c_0$, приведенные определения устойчивости относятся и к ним. Точка покоя устойчива по Ляпунову, если для любого $\varepsilon>0$ существует такое $\delta>0$, что после отклонения от этой точки в пределах величины δ система в течение дальнейшего времени продолжает оставаться вблизи нее — в пределах величины ε . Точка покоя асимптотически устойчива, если она устойчива по Ляпунову и существует такое $\delta>0$, что после отклонения от этой точки в пределах δ система стремится к ней при $t\to\infty$.

Есть довольно много других определений устойчивости, которые не всегда похожи одно на другое. Каждое из них выражает желаемое свойство исследуемого решения. Хотя устойчивость по Ляпунову и кажется наиболее естественной,

она не имеет места во многих случаях. Нет определения устойчивости, годного на все случаи жизни. Некоторые другие варианты этого понятия даны в книге [10], там же

можно найти библиографию на эту тему.

До сих пор мы определяли устойчивость в малом («существует такое δ , что...»). Определение устойчивости в большом дадим для точек покоя: точка покоя c_0 называется асимптотически устойчивой в большом (в целом) в области фазового пространства D, если она устойчива по Ляпунову, и для любых пачальных условий $d_0 \in D$ решение $c(t, k, d_0)$ стремится к c_0 при $t \to \infty$.

Как исследуют нестационарную кипетическую модель, желая выяснить, устойчива ли точка покоя в малом? Здесь общеупотребительна совокупность приемов, которую

А. М. Молчанов называет «обрядом»:

1. Линеаризовать систему: а) ввести навые переменные $\xi = c - \bar{c}$, равные отклонениям текущей концентрации c от концентраций \bar{c} в точке покоя; б) в уравнениях (2.1) персйти от c к ξ ; в) разложить правые части в ряд по степеням ξ и отбросить нелинейные члены. Полученная линеаризованная система в векторном виде представляется

$$\frac{d\xi}{dt} = P\xi, \tag{2.5}$$

где P — матрица частных производных

$$P = \frac{\partial f(c, k)}{\partial c}\Big|_{c=\overline{c}},\tag{2.6}$$

или в координатной форме

$$\frac{d\xi_i}{dt} = \sum_j \frac{\partial f_i(c,k)}{\partial c_j} \bigg|_{c=c} \cdot \xi_j. \tag{2.7}$$

2. Получить характеристическое уравнение: это уравнение иногда называется еще вековым. Оно имеет вид

$$\det\left(\mathbf{P} - \lambda \mathbf{E}\right) = 0,\tag{2.8}$$

где E — единичная матрица.

3. Исследовать корни характеристического уравнения.

Между устойчивостью в малом точки покоя исходной системы (2.1) и значениями корней характеристического уравнения существует связь. Точка покоя асимптотически устойчива, если действительные части всех корней характеристического уравнения (2.8) отрицательны. Она неустойчива, если действительная часть хотя бы одного из корней положительна. Если же некоторые корни (2.8) чисто мни-

мые, а остальные имеют отрицательную действительную часть, то вопрос об устойчивости нельзя выяснить, пользуясь только линейным приближением. Точка покоя линейной системы (2.5) при этом устойчива, но не асимитотически.

Покажем смысл «обряда» исследования устойчивости на примере системы с двумя переменными. Пусть дана система

$$\dot{c}_1 = P(c_1, c_2), \quad \dot{c}_2 = Q(c_1, c_2).$$
 (2.9)

Введем переменные $\xi_1 = c_1 - \bar{c}_1$; $\xi_2 = c_2 - \bar{c}_2$. Линеаризованная система (2.7) имеет вид

$$\frac{d\xi_{1}}{dt} = a_{11}\xi_{1} + a_{12}\xi_{2}; \quad \frac{d\xi_{2}}{dt} = a_{21}\xi_{1} + a_{22}\xi_{2}; \qquad (2.40)$$

$$a_{11} = \frac{\partial P(c_{1}, c_{2})}{\partial c_{1}}\Big|_{\overline{c}}; \quad a_{12} = \frac{\partial P(c_{1}, c_{2})}{\partial c_{2}}\Big|_{\overline{c}};$$

$$a_{21} = \frac{\partial Q(c_{1}, c_{2})}{\partial c_{1}}\Big|_{\overline{c}}; \quad a_{22} = \frac{\partial Q(c_{1}, c_{2})}{\partial c_{2}}\Big|_{\overline{c}}.$$
(2.11)

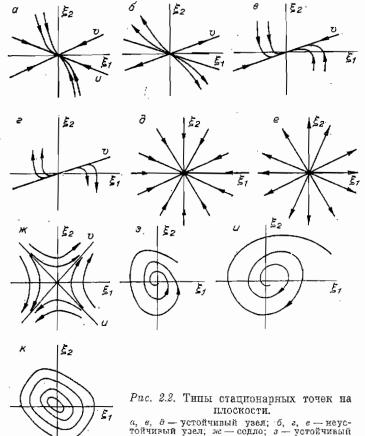
Запишем характеристическое уравнение:

$$\begin{vmatrix} a_{11} - \lambda & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad \text{или} \quad \lambda^2 - (a_{11} + a_{22}) \lambda + \\ + (a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) = 0. \tag{2.12}$$

Анализ характеристических корней λ определяет не только устойчивость особой точки системы (2.9) в малом, но и характер движения вблизи нее, ее тип. Исследуем линейную систему (2.10). Для этого рассмотрим по отдельности следующие случаи.

- 1. Корни характеристического уравнения (2.12) действительны. Возможно несколько вариантов.
- а) $\lambda_1 < 0$, $\lambda_2 < 0$, $\lambda_1 \neq \lambda_2$. Решение (2.10) является суммой убывающих во времени экспонент $\xi_1 = c_{11} e^{\lambda_1 t} + c_{12} e^{\lambda_2 t}$; $\xi_2 = c_{21} e^{\lambda_1 t} + c_{22} e^{\lambda_2 t}$, поэтому нулевое решение (точка покоя) устойчиво. Такая особая точка называется устойчивым «узлом». Характер траекторий вблизи устойчивого узла показана на рис. 2.2, a, где u прямая, задаваемая уравнением $\xi_1/\xi_2 = c_{11}/c_{21}$, й v прямая, задаваемая уравнением $\xi_1/\xi_2 = c_{12}/c_{22}$; здесь для определенности принято $\lambda_1 < \lambda_2$.

б) $\lambda_1 > 0$, $\lambda_2 > 0$, $\lambda_1 \neq \lambda_2$ (здесь для определенности $\lambda_1 > \lambda_2$). Фазовые траектории уходят от особой точки. Это неустойчивый «узел» (см. рис. 2.2; б).



 $a, \ \theta, \ \partial$ — устойчивый узел; $\sigma, \ \epsilon, \ e$ — неустойчивый узел; m — седло; σ — устойчивый фокус; m — центр.

в) $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$; $\lambda < 0$. Существуют два различных случая: либо матрица (2.11) диагональна

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \lambda & 0 \\ 0 & \lambda \end{vmatrix},$$

либо ее можно привести к виду

$$\begin{bmatrix} \lambda & 1 \\ 0 & \lambda \end{bmatrix}$$

линейным преобразованием переменных. В первом случае решение имеет вид $\xi_1 = A e^{\lambda t}$, $\xi_2 = B e^{\lambda t}$ и траектории ведут себя, как показано на рис. 2.2, ∂ . Во втором случае

$$\xi_1 = c_{11}e^{\lambda t} + c_{12}te^{\lambda t}, \quad \xi_2 = c_{21}e^{\lambda t} + c_{22}te^{\lambda t}.$$

Характер траекторий показан на рис. 2.2, ε , где v — прямая, задаваемая уравнением $\xi_1/\xi_2 = c_{12}/c_{22}$. В обоих случаях точ- ка покоя называется также устойчивым «узлом».

г) $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$, $\lambda > 0$. Эта ситуация отличается от предыдущей изменением направления движения. Фазовые траектории уходят от особой точки (рис. 2.2, z, e), которая назы-

вается пеустойчивым узлом.

д) Корпи имеют разные знаки (например, $\lambda_1 > 0$, $\lambda_2 < < 0$). Общее решение есть сумма экспонент с показателями разных знаков. Особая точка пеустойчива, так как с течепием времени преобладающим будет член с положительным показателем. Такая особая точка называется «седлом» (см. рис. $2.2, \infty$).

2. Кории имеют мнимую часть. Возможны следующие

случаи.

а) Вещественная часть кория отрицательна. Решения имеют вид затухающих колебаний. Фазовые траектории — скручивающиеся спирали, а особая точка — устойчивый «фокус» (см. рис. 2.2, s).

б) Вещественная часть корня положительна. В этом случае спирали раскручиваются, а особая точка — неустой-

чивый «фокус» (см. рис. 2.2, и).

в) Действительная часть корней равна пулю. Траектории — эллипсы, вложенные друг в друга с цептром в нуле (см. рис. 2.2, к). Особая точка (2.10) называется центром. Для линейной системы центр устойчив, но не асимптотически. Если наша цель — исследование нелинейной системы, а линейная получена в ходе «обряда», то про устойчивость такой особой точки по линейному приближению сказать ничего нельзя. Это связапо с тем, что любая добавка к (2.10) может превратить центр в асимптотически устойчивую или, наоборот, неустойчивую вовсе точку покоя. Поэтому центр называется негрубой точкой. Для грубых точек вид фазового портрета нечувствителен к небольшим изменениям параметров. Распространенные термины «грубая», «негрубая» точки принадлежат А. А. Андронову.

Исследование устойчивости точек покоя в малом по линейному приближению не представляет принципиальных затруднений — они возникают лишь в тех случаях, когда действительные части характеристических корней равны нулю. Сложнее обстоит дело с исследованием устойчивости в большом — в наперед заданной области либо во всем фазовом пространстве. Чаще всего доказать устойчивость в большом удается с помощью соответствующим образом подобранной функции Ляпунова (так называемый второй метод Ляпунова). Рассмотрим функцию V(c), имеющую частные

производные первого порядка $\partial V/\partial c_i$. Выражение

$$\sum_{i} \frac{\partial V}{\partial c_{i}} \dot{c}_{i} = \sum_{i} \frac{\partial V}{\partial c_{i}} f_{i}(c, k)$$
 (2.13)

будем называть производной V в силу системы (2.1) и обозначать V. Это выражение можно рассматривать как производную V вдоль решения (2.1):

$$\frac{d}{dt}V(c(t)) = \sum_{i} \frac{\partial V}{\partial c_{i}} \dot{c}_{i} = \sum_{i} \frac{\partial V}{\partial c_{i}} f_{i}(c, k). \tag{2.14}$$

Идея второго метода Ляпунова состоит в использовании V, имеющих в исследуемой точке покоя минимум, производная которых при этом неположительна $V \leq 0$ в окрестности этой точки, причем равенство нулю допускается только в ней.

Из различных вариантов метода нам потребуется толькс один. Пусть $V \le 0$, причем V = 0 только в исследуемой точке покоя c. Пусть, далее, V имеет в точке c $V\left(oldsymbol{ ilde{c}}
ight) = V_{ ext{min}}$ и для некоторого $arepsilon > V_{ ext{min}}$ множество, задаваемое неравенством $V(c) < \varepsilon$, ограничено. Тогда для любых начальных условий c_0 из этого множества решение (2.1) $c(t,k,c_0) \rightarrow \bar{c}$ при $t \rightarrow \infty$. V(c) называется функцией Ляпунова. Произвольную функцию, производная которой в силу системы отрицательна, называют функцией Четаева иногда диссипативной функцией. Примером таких функций в физике является свободная энергия, отрицательная энтропия, механическая энергия в системах с трением и т. д. Исследование диссипативных функций часто может дать полезную информацию о системе. Современное изложение второго метода Ляпунова, включающее метод векторных функций Ляпунова, можно найти в [10].

Наряду с функциями Ляпунова полезными оказываются также исследование ω -инвариантных множеств: множество S в фазовом пространстве называется ω -инвариантным, если для любого решения (2.1) c (t) из того, что c (t_0) лежит в S, т. е. c $(t_0) \in S$, следует для любого $t_1 > t_0$, что c $(t_1) \in S$. ω -инвариантное множество — своего рода «мешок»: попав туда в некоторый момент времени, решение не выйдет из него в любой последующий момент. Ясно, что цля любой диссинативной функции V-множество, задаваемое неравенством V $(c) < \varepsilon$, ω -инвариантно: пусть V (c (t_0)) $< \varepsilon$, но ввиду диссипативности для любого $t_1 > t_0$ V (c (t_1)) $\leq \varepsilon$ V (c (t_0)) и тем более V (c (t_1)) $< \varepsilon$. Однако далее пам встретятся ω -инвариантные множества, не связанные ни c какой дифференцируемой диссипативной функцией. Про-

стейший пример о-инвариантного множества — положительная полутраектория.

Любое ω -инвариантное множество содержит вместе с каждой своей точкой выходящую из нее положительную полутраекторию. Поэтому среди ω -инвариантных множеств, содержащих данную точку, минимальным будет положительная полутраектория, выходящая из нее. Представляется интересным для систем, зависящих от параметров, исследовать ω -инвариантные множества, не зависящие от них (или от некоторой их части). Здесь минимальные ω -инвариантные множества, содержащие данную точку c_0 , уже не будут полутраекториями. Эти множества (обозначим их $V(c_0)$) состоят из тех точек c, для которых существуют такие моменты времени $t_1 > 0$ и функция k (t) на отрезке $[0, t_i]$, принимающая значения в пространстве параметров исходной системы (2.1), что решение c (t) уравнений

$$\frac{dc}{dt} = f(c, k(t)) \tag{2.15}$$

с начальными условиями $c(0) = c_0$ принимает в момент t_1 значение $ar{c}:c\left(t_{1}
ight)=ar{c}$. Другими словами, среди ω -инвариантных множеств, не зависящих от некоторого набора параметров и содержащих данную точку, минимальное состоит из тех $ar{c}$, в которые может попасть решение уравнений вида (2.15) с начальными условиями $c(0) = c_0$ в положительный момент времени. При этом те параметры, от которых $V(c_0)$ не должно зависеть, могут быть произвольными функциями времени. При построении $V(c_0)$ мы имеем дело с так называемыми дифференциальными включениями: производная dc/dt в (2.15) не задана, а указано лишь множество, которому она принадлежит. Теория дифференциальных включений развивается в основном для приложения и задачам автоматического регулирования и управления при неполной информации об объекте (см., например, [12]). Нам не понадобятся накопленные в этой области результаты, поскольку дифференциальные включения, возникающие в кинетике, весьма специфичны.

Важное свойство систем, у которых есть выпуклое ограниченное ф-инвариантное множество, состоит в следующем: в любом замкнутом выпуклом ограниченном ф-инвариантном множестве есть стационарная точка. Это следует из известной теоремы Брауэра о неподвижных точках (см., например, [13]), широко используемой в различных областях математики для доказательства теорем существования решений.

Заканчивая наш краткий экскурс в качественную теорию дифференциальных уравнений, остановимся па часто упо-

требляемом термине «бифуркация». Его относят к системам, зависящим от параметра, и употребляют, чтобы обозначить резкую перестройку фазового портрета при прохождении параметром критического значения. Простейшие примеры бифуркации: появление в фазовой плоскости новой особой точки, потеря особой точкой устойчивости, появление (рождение) предельного цикла и т. п. Детальный разбор типичных случаев на плоскости дан в [2, 6, 41], для более высоких размерностей такая работа не проделана (сомнение вызывает даже ее осуществимость).

Качественный анализ уравнений должен по возможности предшествовать прямому численному моделированию. Одпако не всегда (особенно в размерностях, больших 2) удается провести полный анализ, не прибегая к помощи ЭВМ. Поэтому в последнее время наметилась тенденция использовать результаты численных расчетов для «угадывания» качественных особенностей [14—16]. Разумной стратегией для сложных случаев действительно является комбинирование численного эксперимента и его «качественного» осмысления.

§ 2. НАЧАЛЬНЫЙ ФОРМАЛИЗМ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

2.1. Линейные законы сохранения

Вещества, участвующие в сложной химической реакции, обозначим через A_1, \ldots, A_n . Химический состав этих веществ задан. Обозначим составляющие их элементы B_1, \ldots, B_m . Число атомов j-го элемента в молекуле $A_i - a_{ij}$. Матрица $(a_{ij}) = \mathbf{A}$ называется молекулярной матрицей.

Обозначим N_i — количество (моль) вещества A_i в системе, N — вектор-столбец с компонентами N_i . Аналогично пусть b_j — количество (моль) B_j в системе, а b — вектор-столбец с компонентами b_j . Они связаны между собой посредством матрицы A^{T} (A транспонированная):

$$b_j = \sum_{i=1}^n a_{ij} N_i, \quad b = A^{\mathsf{T}} N.$$
 (2.16)

Нами чаще будет использоваться матрица ${\bf A}^{\rm r}$, чем ${\bf A}$. Правильнее было бы сразу вводить эту матрицу, да к тому же называть ее не «молекулярной», а «атомной», однако с традицией спорить не приходится. Исторически введение используемых обозначений и терминов оправдывается соот-

1

ношением между векторами-столбцами молекулярных весов M и атомных весов M_a :

$$m_i = \sum_{j=1}^m a_{ij} m_{aj}, \quad M = A M_a.$$
 (2.17)

В закрытой системе количество любого элемента со временем не меняется, т. е. для любого j

$$\frac{db_j}{dt} = \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{n} a_{ij} N_i = 0; \quad b_j = \text{const}, \tag{2.18}$$

или в матричной форме

$$\frac{db}{dt} = A^{\mathrm{T}} \frac{dN}{dt} = 0; \quad b = A^{\mathrm{T}} N = \text{const.}$$
 (2.19)

Эти законы сохранения не зависят то того, какие именно реакции протекают в системе между заданными веществами $A_1, A_2, A_3, \ldots, A_n$. Вещества системы состоят из m элементов, поэтому существует m линейных законов сохранения вида (2.18). Однако опи не всегда независимы. Иногда часть законов сохранения может быть выражена через остальные. Простейший пример тому— реакция изомеризации бутенов. Пусть A_1 — бутен-1, A_2 — μ uc-Бутен-2, A_3 — τ pauc-Бутен-2. Они состоят из двух элементов — углерода и водорода. Поскольку у всех A_i одинаковый состав C_iH_5 , молекулярная матрица имеет вид

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 4 & 8 \\ 4 & 8 \\ 4 & 8 \end{pmatrix},$$

а законы сохранения $b_{\rm G}=4(N_{\rm 1}+N_{\rm 2}+N_{\rm 3})={
m const},~b_{\rm H}=8(N_{\rm 1}+N_{\rm 2}+N_{\rm 3})={
m const}$ динейно-зависимы: $2b_{\rm G}=b_{\rm H}$.

2.2. Стехиометрия сложной реакции

Сложная химическая реакция представляется как совокупность элементарных реакций. Стадия состоит из двух элементарных реакций — прямой и обратной. Сложного дискуссионного вопроса о том, что считать элементарным, а что нет, мы здесь касаться не будем, тем более, что в гл. 1 мы давали несколько физико-химических толкований понятия «элементарная реакция». Для пас элементарной будет та реакция, скорость которой некоторым заданным простым образом зависит от концентраций, например, по закону действия масс (об этом ниже).

$$\alpha_{s_1} A_1 + \ldots + \alpha_{s_n} A_n \rightleftharpoons \beta_{s_1} A_1 + \ldots + \beta_{s_n} A_n; \qquad (2.20)$$

здесь α_{si} , β_{si} — стехиометрические коэффициенты, т. е. неотрицательные числа, указывающие, сколько молекул вещества принимают участие в элементарной реакции; s — номер стадии.

Список элементарных стадий (2.20) и называют механизмом сложной реакции, запись (2.20) предполагает, что одно и то же вещество может участвовать в стадии и как исходное вещество и как продукт реакции. Пример такой стадии [17] $H + H_2 + M \Rightarrow 3H + M$, где M -любое другое вещество. Стадии такого вида называются автокаталитическими. Они привлекаются, как правило, школой Пригожина и примыкающими группами исследователей для построения гипотетических моделей, демонстрирующих сложное динамическое поведение.

В последнее десятилетие был детально исследован целый «зоопарк моделей». Наиболее известные его обитатели — «брюсселятор» [18] и «орегонатор» [18] — содержат стадии $A+nX \rightleftharpoons mX$, т. е. автокаталитические стадии. Однако в реальных, неумозрительных механизмах сложных реакций эти стадии встречаются редко. К такому мнению пришли, например, В. В. Кондратьев и Е. Е. Никитин, апализируя механизмы сложных газофазных реакций [19]. Мы также придерживаемся этой точки зрения. Поэтому в дальнейшем особое внимание уделяется реакциям без автокаталитических стадий. Формально отсутствие автокатализа означает, что при любых s и i хотя бы одпо из двух чисел α_{si} , β_{si} равно нулю.

На стехиомстрические коэффициенты элементарных стадий часто накладываются естественные ограничения: для любого

$$\sum_{i=1}^{n} \alpha_{s_i} \leqslant 3; \quad \sum_{i=1}^{n} \beta_{s_i} \leqslant 3, \tag{2.21}$$

т. е. рассматриваются только моно-, би- и (редко) тримолекулярные реакции. Сами коэффициенты α_{si} , β_{si} могут принимать значения 0, 1, 2 и (редко) 3. Не следует путать стехиометрические коэффициенты со стехиометрическими числами, возникающими в теории стационарных реакций Хориути — Темкина и указывающими, на какое число надо умножить элементарную стадию, чтобы при сложении стадий, входящих в один маршрут, получилось брутто-уравне-

¹⁾ Термян «брюсселятор» и «орегонатор» образованы так: «Брюссель + осциплятор» и «Орегон + осциплятор».

ние, которое не содержит промежуточных веществ (о них

мы говорили ранее в гл. 1).

Каждой (s-й) стадии сопоставляется ее стехиометрический вектор Ул. компоненты которого есть

$$(\boldsymbol{\gamma}_s)_i = \beta_{si} - \alpha_{si}, \quad i = 1, \dots, n. \tag{2.22}$$

Вектор у указывает направление изменения состава, возникающего за счет s-й стадии. Если \overline{N} — вектор, i-я компонента которого — количество молекул A_i , в системе, то γ_{ϵ} изменение \overline{N} в результате одного акта реакции: $\overline{N}' = \overline{N} + \gamma_s$ (пля прямой реакции) и $\overline{N}' \doteq \overline{N} - \gamma_s$ (пля обратной).

у, указывает также изменение вектора молярных количеств N за один «моль» элементарных актов (один «моль» это 6,02 · 10²³ элементарных актов, точно так же, как один моль — это $6.02 \cdot 10^{23}$ молекул).

Реакции в целом сопоставляется стехиометрическая матрица Г:

 $\mathbf{\Gamma} = (\mathbf{\gamma}_{si}) = (\mathbf{\beta}_{si} - \mathbf{\alpha}_{si}).$ (2.23)

Строки Γ — стехиометрические векторы γ_s .

Каждой стадии соответствует ее скорость — некоторая функция $W_{\mathfrak{s}}$ состава смеси и температуры

$$w_s = w_s^+ - w_s^-, \tag{2.24}$$

где w_s^+ — соответственно скорости прямой и обратной реакций, указывающие число элементарных актов (или их «молей») за единицу времени в единице объема или для реакций на поверхности, на единичной площади. Их часто употребляемые размерности: $\frac{\text{молек} \cdot (\text{моль})}{\text{см}^3 \cdot \text{с}}$ или $\frac{\text{молек} \cdot (\text{моль})}{\text{см}^2 \cdot \text{c}}$.

2.3. Графическое представление механизма реакции

Можно представить механизм сложной химической реакции графом, имеющим вершины двух видов [20]. Одни из них соответствуют элементарным реакциям, другие - веществам. Подчеркнем, что первые соответствуют не стадиям, а элементарным реакциям: одной обратимой стадии — две вершины. Ребрами будем соединять вершину-вещество и вершину-реакцию, если вещество участвует в реакции. Ребро ориентируем от вещества A_i к реакции $\sum \alpha_i A_i \rightarrow \sum \beta_i A_i$, если A_i — исходный реагент ($\alpha_i \neq 0$), и, наоборот, от реакции к веществу, если A_i — продукт ($\beta_i \neq 0$). Число ребер от вещества A_i к реакции есть α_i , от реакции к $A_i - \beta_i$ (в случае

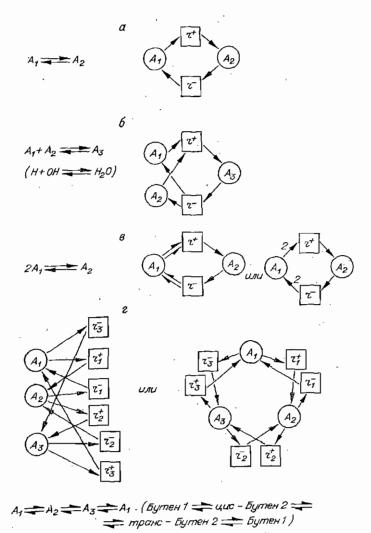
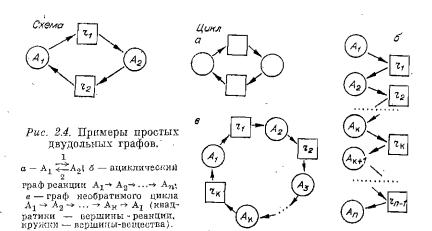


Рис. 2.3. Простые примеры двудольных графов механизмов реакции (квадратики — вершины-реакции, кружки — вершины-вещества).

автокатализа есть ребра обоих видов). Назовем построенный граф двудольным графом механизма реакции. Простейшие примеры даны на рис. 2.3 и 2.4 (r_s^{\pm} —обозначения s-й прямой и обратной реакций соответственно). В качестве более содержательных примеров рассмотрим два механизма окисления СО на Pt-ударный (Или — Puдила) и адсорбционный



(Ленгмюра — Хипшельвуда). Механизм Или — Ридила не содержит взаимодействия различных промежуточных веществ — в каждой элементарной стадии как справа, так и слева стоит только по одному промежуточному веществу, правда, иногда с коэффициентом, большим единицы:

$$O_2 + 2Pt \Rightarrow 2PtO; CO + PtO \rightarrow CO_3 + Pt.$$
 (2.25)

Рассмотрим превращения только промежуточных веществ, считая состав газовой фазы заданным. Этот прием изучения каталитических реакций (исследуется динамика поверхности при фиксированном составе газа) будет часто использоваться нами и далее. Превращения поверхностных соединений можно записать в виде

$$2Pt \rightleftharpoons 2PtO$$
: $PtO \rightarrow Pt$. (2.26)

Соответствующий граф изображен на рис. 2.5, а. Механизм Ленгмюра — Хиншельвуда содержит стадию взаимодействия промежуточных веществ (3-я стадия)

$$2Pt + O_2 \rightleftharpoons 2PtO$$
; $Pt + CO \rightleftharpoons PtCO$; $PtO + PtCO \rightarrow CO_2 + 2Pt$ (2.27)

или в виде превращений промежуточных веществ

$$2Pt \rightleftharpoons 2PtO; Pt \rightleftharpoons PtCO; PtO + PtCO \rightarrow 2Pt.$$
 (2.28)

Соответствующий граф показан на рис. 2.5, б.

Важным при анализе графа реакции является понятие «цикл». Цикл — это множество вершин графа $\{p_1, p_2, \ldots, p_\kappa\}$ и множество ребер $\{l_1, l_2, \ldots, l_\kappa\}$, причем l_1 соединяет p_1 и $p_2, l_2 - p_2$ и $p_3, \ldots, l_i - p_i$ и $p_{i+1}, \ldots, l_\kappa - p_\kappa$ и p_1 . Анализирун циклы, удобно отказаться от рисования пар стрелок, их

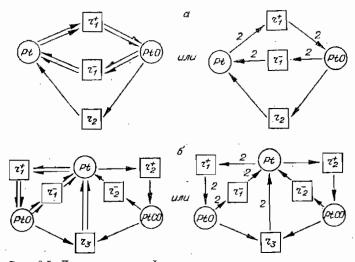


 Рис. 2.5. Двудольные графы механизма реакции окисления

 СО на Рt.

 а — механизм Или — Ридила (ударный); б — механизм Ленгию-ра — хиншельвуда (адсорбционный).

троек и т. д. при α_i или β_i > 1. Будем просто писать числа α_i или β_i над стрелкой, если они больше единицы (см. рис. 2.4). При анализе устойчивости сложной химической реакции возникает задача перечисления и исследования циклов в двудольном графе механизма реакции [24, 22]. Перечислим циклы для механизмов Или — Ридила и Ленгмюра — Хиншельвуда. Все циклы для этих механизмов представлены па рис. 2.6.

Предоставляем читателю в качестве простого (но полезного!) упражнения перечислить циклы во всех графах, изображенных на рис. 2.3 и 2.4, а также для автокаталитического тригтера Пригожина [23]:

$$A + X \rightleftharpoons 2X$$
; $X + E \rightleftharpoons C$; $C \rightleftharpoons E + B$ (2.29)

(вспомним, что в автокаталитическом случае ставятся две стрелки — от вещества к реакции и от реакции к веществу, поэтому одна автокаталитическая реакция уже дает цикл даже без учета обратной).

В определенном смысле простейшим является класс механизмов реакции, двудольные графы которых не содержат циклов — ацикличны. Динамическое поведение соответствующих реакций всегда чрезвычайно просто (см. [24]). Примером такого механизма может служить $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3 \rightarrow \dots \rightarrow A_n$ (см. рис. 2.4, б). Ациклические механизмы не

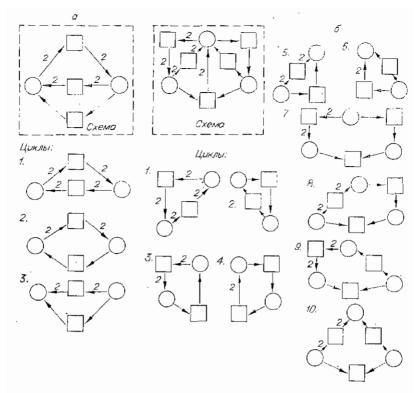


Рис. 2.6. Циклы в двудольных графах окисления СО на Рt. а — ударный механизм; б — адсорбционный механизм.

играют важной роли в кинетике каталитических реакций — механизмы каталитических реакций всегда содержат циклы, причем циклы ориентированные, все направления стрелок в которых согласованы (конец i-й стрелки — начало i+1). Катализатор не расходуется, а вступает в реакцию, то соединяясь с другими реагентами, то вновь освобождаясь. Соответствующая последовательность элементарных реакций выгляцит так:

$$\alpha_{1}A_{1} + \ldots \rightarrow \beta_{1}A_{2} + \ldots$$

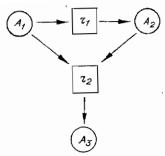
$$\alpha_{2}A_{2} + \ldots \rightarrow \beta_{2}A_{3} + \ldots$$

$$\ldots \rightarrow \beta_{k-1}A_{k} + \ldots$$

$$\alpha_{k}A_{k} + \ldots \rightarrow \beta_{k}A_{1} + \ldots$$
(2.30)

Здесь мпоготочием обозначены резличные вещества, участвующие в реакциях.

Граф для механизма, имеющего последовательность стадий (2.30), содержит цикл (см. рис. 2.4, ϵ), все ребра в котором ориентированы так, что конец i-го ребра — начало i+1-го («ориентированы по кругу»). Не для всех возможных циклов это так. Например, в двухстадийном механизме $A_1 \rightarrow A_2$, $A_1 + A_2 \rightarrow A_3$ есть цикл (рис. 2.7), но ребра, идущие от A_4 , направлены в «разные стороны», а ребра, идущие к r_2 , направлены «навстречу друг другу».



 $Puc.\ 2.7.\$ Двудольный граф механизма реакции $A_1 \to A_2,\ A_1 + A_2 \to A_3.$

Отсутствие ориентированных циклов также гарантирует простое динамическое поведение [24]. В двудольных графах механизмов Или — Ридила и Ленгиюра — Хиншельвуда есть циклы обоих видов — как «ориентировапные по кругу», так и нет (см. рис. 2.6, а, б). Ниже мы еще вернемся к анализу циклов в двудольном графе механизма реакции. Это потребуется для решения вопроса: может ли при данном механизме реакции паблюдаться множественность стационарных состояний поверхности, автоколебания и т. п.

Если все элементарные реакции мономолекулярны, т. е. могут быть записаны в виде $A_i \to A_j$, удобнее представлять механизм в другом виде: вершины графа сопоставляются веществам, ребра — элементарным реакциям, направление ребра есть направление хода реакции. Этот граф обычно проще, чем двудольный граф механизма. Например, для системы из трех изомеров A_1 , A_2 , A_3 получим



Можно сравнить этот граф с изображенным на рис. 2.4, е. Механизмы гетерогенных каталитических реакций никогда не бывают, строго говоря, мономолекулярными. Они всегда включают, например, стадии адсорбции, в которых исходных веществ как минимум два: газ и катализатор. Однако, если рассматривать превращения только поверхностных соединений (при фиксированном составе газовой фазы), механизм каталитической реакции может предстать перед нами и как мономолекулярный. Именно такие механизмы М. И. Темкин называет линейными (см. гл. 1).

Рассмотрим некоторые примеры.

Простейший механизм ферментативной каталитической реакции (схема Михаэлиса — Ментена): 1) $E + S \Rightarrow ES$; 2) $ES \rightarrow P + E$, где S, P -соответственно субстрат и продукт; E, ES -различные формы фермента (энзима).

Граф превращений промежуточных веществ для этого механизма



Аналогичный вид имеет граф простой схемы реакции жидкофазного гидрирования $\Lambda + H_2 = AH_2$:

1) $H_{2pcr} + Z \rightleftharpoons H_2Z$; 2) $H_2Z + A_{pacr} \rightleftharpoons AH_{2pacr} + Z$.



Механизм реакции дегидрирования бутана может быть уппрощенно передан совокупностью стадий

1) $C_4H_{10} + Z \rightleftharpoons C_4H_8Z + H_2;$ 2) $C_4H_8Z \rightleftharpoons C_4H_8 + Z;$ 3) $C_4H_8Z \rightleftharpoons C_4H_6Z + H_2;$ 4) $C_4H_6Z \rightleftharpoons C_4H_6 + Z$. Граф поверхностных превращений

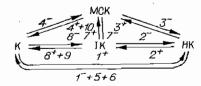


Фрагмент превращений n-гексана на нанесенных платиновых катализаторах (схема предложена Б. Н. Кузнецовым

и др.) представляется:

1) $H+K\rightleftharpoons HK$; 2) $HK\rightleftharpoons IK$; 3) $HK\rightleftharpoons MCK$; 4) $MCK\rightleftharpoons MC+K$; 5) $HK\rightarrow P+K$; 6) $HK\rightarrow B+K$; 7) $IK\rightleftharpoons MCK$; 8) $IK\rightleftharpoons I+K$; 9) $IK\rightarrow P+K$; 10) $MCK\rightarrow B+K$, где H, I, B, MC, P-n-гексан, изомеры гексана, бензол, метилциклонентан, продукты крегинга соответственно; K, HK, MCK, IK— промежуточные вещества.

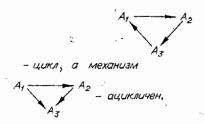
Граф поверхностных превращений



Цифры, стоящие над ориентированной дугой графа, указывают номера стадий (или стадии), с помощью которых одно промежуточное вещество образуется из другого.

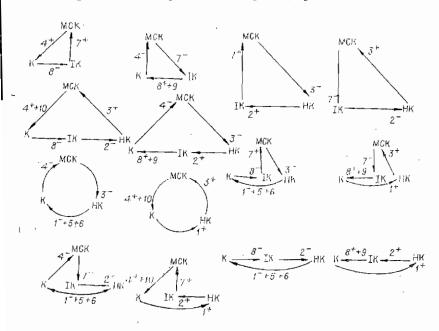
Циклами в графе линейного механизма обычно называют только «правильно ориентированные» циклы — множества веществ и реакций следующего вида: $A_1 \to A_2 \to A_3 \to \dots$ $A_n \to A_1$ (реакции могут быть и обратимы).

Так, совокупность реакций



Перечислим все циклы в наиболее сложном из только что рассмотренных графов — механизме превращений *п*-гексана на нанесенных платиновых катализаторах.

Перечислять будем только простые циклы, т. е. циклы, не содержащие повторяющихся вершин, кроме исходной:



2.4. Уравнения химической кинетики

Уравнения химической кинетики для закрытых гетерогенных систем «газ — твердое тело» имеют вид

$$\frac{dN}{dt} = S \sum_{s} \gamma_{s} w_{s} + V \sum_{\sigma} \gamma_{\sigma} w_{\sigma}; \qquad (2.32)$$

$$\frac{dN^{\text{r}}}{dt} = S \sum_{s} \gamma_{s}^{\text{r}} w_{s} + V \sum_{\sigma} \gamma_{\sigma} w_{\sigma}; \quad \frac{dN^{\text{n}}}{dt} = S \sum_{s} \gamma_{s}^{\text{n}} w_{s}. \quad (2.33)$$

Здесь N^r — вектор количеств веществ в газовой фазе; N^u — вектор количеств веществ на поверхности; γ_s^r — часть (проекция) стехиометрического вектора реакции на поверхности, составленная из стехиометрических коэффициентов для веществ газовой фазы; γ_s^u — часть (проекция) стехиометрического вектора реакции на поверхности, составленная из стехиометрических коэффициентов для поверхностных соединений; γ_a — стехиометрический вектор реакции в газовой фазе; V — объем газа; S — площадь поверхности катализатора.

Чтобы различать реакции на поверхности твердого тела и в газовой фазе, введены различные индексы — *s* для первых и о для вторых.

Уравнения (2.32) или (2.33) описывают протекание сложной гомогенно-гетерогенной реакции.

Пример 1. Рассмотрим реакцию каталитической изомеризации (простейший модельный случай). Пусть в газовой фазе присутствуют два изомера: A_1 и A_2 , а на поверхности катализатора три промежуточных вещества: $A_3 = Z$ (активные центры), $A_4 = A_1 Z$ и $A_5 = A_2 Z$. Список стадий возьмем следующим: 0) $A_1 \rightleftharpoons A_2$ (в газе) и 1) $A_1 + Z \rightleftharpoons A_1 Z$; 2) $A_1 Z \rightleftharpoons A_2 Z$; 3) $A_2 + Z \rightleftharpoons A_2 Z$ (на поверхности твердого тела). Стехиометрический вектор γ_σ для реакции в газовой фазе $A_1 \rightleftharpoons A_2$ имеет вид $\begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix}$, а для реакций на поверхности γ_s есть

$$\gamma_1 = \begin{cases} -1 \\ 0 \\ -1 \\ 1 \\ 0 \end{cases}; \quad \gamma_2 = \begin{cases} 0 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \\ 1 \end{cases}; \quad \gamma = \begin{cases} 0 \\ -1 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \end{cases}.$$

 Π ри этом

$$\overline{\gamma}_1^{\Gamma} = \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \gamma_2^{\Gamma} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \gamma_3^{\Gamma} = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \end{pmatrix};$$

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

Если обозначить скорость изомеризации в газовой фазе w_0 , а скорость реакций на поверхности соответственно $w_{1,2,3}$, то уравнения кинетики можно будет записать в виде

$$\dot{N}_{1} = S(-w_{1}) - Vw_{0}; \qquad \dot{N}_{4} = S(w_{1} - w_{2});
\dot{N}_{2} = S(-w_{3}) + Vw_{0}; \qquad \dot{N}_{5} = S(w_{2} + w_{3}) \quad (2.34)
\dot{N}_{3} = S(-w_{1} - w_{2});$$

или

$$\frac{d}{dt} \binom{N_1}{N_2} = S \left(\gamma_1^{\Gamma} w_1 + \gamma_2^{\Gamma} w_2 + \gamma_3^{\Gamma} w_3 \right) + V \gamma_0 w_0;
\frac{d}{dt} \binom{N_3}{N_4} = S \left(\gamma_1^{\Pi} w_1 + \gamma_2^{\Pi} w_2 + \gamma_3^{\Pi} w_3 \right).$$
(2.35)

Можно придать уравнениям кинетики и более компактный вид, используя стехиометрическую матрицу и записывая скорости различных стадий в виде вектора-столбца. Тогда

$$\frac{dN}{dt} = S \mathbf{\Gamma}_{\mathbf{n}}^{\mathsf{T}} \mathbf{w}_{\mathbf{n}} + V \mathbf{\Gamma}_{\mathbf{r}}^{\mathsf{T}} \mathbf{w}_{\mathbf{r}}. \tag{2.36}$$

Здесь $\Gamma_{\rm n}$ — стехиометрическая матрица реакций на поверхности; $\Gamma_{\rm r}$ — стехиометрическая матрица реакций в газовой фазе; $w_{\rm n}$ — вектор-столбец скоростей реакций на поверхности; $w_{\rm r}$ — вектор-столбец скоростей реакций в газе.

Для приведенного только что примера каталитической

изомеризации

$$\Gamma_{\Pi} = \begin{pmatrix}
-1 & 0 & -1 & 1 & 0 \\
0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\
0 & -1 & -1 & 0 & 1
\end{pmatrix}; \quad \Gamma_{\Gamma} = (-1, 1, 0, 0, 0);$$

$$\boldsymbol{w}_{\Pi} = \begin{pmatrix} w_{1} \\ w_{2} \\ w_{3} \end{pmatrix}; \quad \boldsymbol{w}_{\Gamma} = \boldsymbol{w}_{0}.$$

Выясним ограничения, которые накладываются на коэффициенты (2.32), (2.33) линейными законами сохранения (2.19)

$$\frac{d\mathbf{A}^{\top}N}{dt} = S\mathbf{A}^{\top}\mathbf{\Gamma}_{\Pi}^{\top}\mathbf{w}_{\Pi} + V\mathbf{A}^{\top}\mathbf{\Gamma}_{\Gamma}\mathbf{w}_{\Gamma} = 0.$$
 (2.37)

Поскольку линейные законы сохранения должны выполняться при любых скоростях отдельных стадий, получаем

$$\mathbf{A}^{\mathsf{T}} \mathbf{\Gamma}_{\mathbf{n}}^{\mathsf{T}} = \mathbf{A}_{\mathbf{r}}^{\mathsf{T}} \mathbf{\Gamma}_{\mathbf{n}}^{\mathsf{T}} \tag{2.38}$$

или, воспользовавщись равенством $\mathbf{A}^{\mathsf{T}}\mathbf{\Gamma}^{\mathsf{T}} = (\mathbf{\Gamma}\mathbf{A})^{\mathsf{T}},$

$$\Gamma \mathbf{A} = \mathbf{0},\tag{2.39}$$

где Γ — любан стехиометрическая матрица.

В векторной форме для отдельных стадий условие (2.39) принимает вид

$$\mathbf{A}^{\top} \mathbf{\gamma}_s = \mathbf{0}, \quad \sum_{\mathbf{i}} a_{\mathbf{i}\mathbf{j}} \mathbf{\gamma}_{s\mathbf{i}} = \mathbf{0}.$$
 (2.40)

Согласно (2.40), векторы γ_s лежат в подпространстве, состоящей из решений уравнения $A^{\top}x=0$,— ядре матрицы A^{\top} .

Если семейство векторов {ү_s} не порождает этого подпространства, т. е. ранг семейства меньше дефекта матрицы

$$rg\{\gamma_s\} < n - \operatorname{rg} \mathbf{A}^{\mathfrak{P}}, \tag{2.41}$$

число линейно-независимых реакций меньше их максимально возможного числа — дефекта матрицы \mathbf{A}^{\top} .

При этом появляются новые линейные законы сохранения, не связанные с сохранением числа каких-либо атомов, а имеющие только кинетическую природу [26].

Пример 1. Пусть идут реакции $A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3$; $A_1 \rightleftharpoons A_2$, где A_1 и A_2 — изомеры, A_3 — димер. В системе есть линейный закон сохранения $N_1 + N_2 + 2N_3 = b_1$. Предположим, что реакции $A_1 \rightleftharpoons A_2$ практически нет. Тогда в системе проявляется еще один, кинетический, линейный закон сохранения: $b_2 = N_1 - N_2$.

Такая ситуация возникает печасто, по все же возможна. Чтобы найти эти законы, можно, например, исследовать систему линейных уравнений относительно *n*-мерного векторастроки *x*:

$$x\gamma_s = 0$$
 для любого s , $A^{\top}x^{\top} = 0$ или $xA = 0$. (2.42)

Последнее уравнение — условие ортогональности x строкам \mathbf{A}^{T} (столбцам \mathbf{A}). Оно необходимо для того, чтобы, отыскивая x, не получать снова законов сохранения числа атомов или их линейных комбинаций. Чтобы найти дополнительные кинетические законы сохранения, следует решить систему (2.42), получив полный линейно-независимый набор удовлетворяющих ей $x - \{x_1, \ldots, x_n\}$. Законы сохранения задаются соотношениями $x_j N = \mathrm{const}\ (j=1,\ldots,\kappa)$.

Ниже мы всюду, обсуждая общие свойства уравнений химической кинетики, будем предполагать, что дополнительные законы сохранения (если они есть) уже найдены, а соответствующие x включены в качестве добавочных строк в матрицу $\mathbf{A}^{\, \, \mathsf{T}}$

2.5. Многогранник реакции

Существование в системе (2.33) законов сохранения (2.37) и наложение естественного условия неотрицательности количеств (моль) реагентов позволяют описать область пространства составов, в которой лежит решение (2.33) N(t) $(0 \le t < \infty)$ с неотрицательными начальными условиями N(0). Это выпуклый многогранник, задаваемый системой линейных уравнений и неравенств [27, 28]:

$$\sum_{i=1}^{n} a_{ij} N_i = b_j \ (j = 1, ..., m); \ N_i \geqslant 0, \ i = 1, ..., n, \quad (2.43)$$

где
$$b_{j} = \sum_{i=1}^{n} a_{ij} N_{i} (0).$$

Обозначим этот многогранник D(b) и будем называть его многогранником реакции. Дадим примеры построения D(b) для каталитических реакций.

 Π р и м е р 2. Рассмотрим систему трех изомеров: A_1 , A_2 , A_3 , участвующих в реакциях каталитической изомеризации, брутто-уравнения которых есть

1)
$$A_1 \rightleftharpoons A_2$$
; 2) $A_2 \rightleftharpoons A_3$; 3) $A_3 \rightleftharpoons A_4$. (2.44)

Такая схема — каталитическая изомеризация n-бутенов над окисью алюминия — детально изучена в работе Уэя и Претера [29]. Каждой реакции соответствует скорость — функция как состава газа, так и состояния поверхности. Часто пользуются следующим предположением: концентрации промежуточных веществ на поверхности катализатора есть функции состава газа. Это гипотеза квазистационарности, детально рассматриваемая ниже. Согласно ей, для рассматриваемой реакции существуют такие три функции состава газа $w_{1,2,3}$, что уравнения кинетики можно записать в виде

$$N_1 = -w_1 + w_3$$
 $N_2 = w_1 - w_2$
 $N_3 = w_2 - w_3$
(2.45)

В работе [29] показано, что, даже предполагая w_i линейными функциями концентраций газа такими, как если бы реакции стадий 1, 2, 3 (2.44) были элементарны, можно хорошо описать данные эксперимента. Положим, следуя [29],

реакции стадий 1, 2, 3 (2.44) элементарными. Их стехиометрические векторы

$$\mathbf{\gamma}_1 = \begin{pmatrix} -1\\1\\0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{\gamma}_2 = \begin{pmatrix} 0\\-1\\1 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{\gamma}_3 = \begin{pmatrix} 1\\0\\-1 \end{pmatrix}. \tag{2.46}$$

Стехиометрическая матрица

$$\mathbf{\Gamma} = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}. \tag{2.47}$$

Молекулы $A_{1,2,3}$ — изомеры и не различаются по составу. Поэтому количество любого элемента в системе пропорционально $N_1+N_2+N_3$:

$$b_i = a_1(N_1 + N_2 + N_3), (2.48)$$

где a_{j} — количество j-го элемента в молекуле изомера.

В нашей системе достаточно рассматривать только один закон сохранения

$$b = N_1 + N_2 + N_3. (2.49)$$

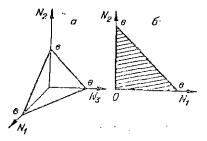
Соответствующая ему «молекулярная матрица» есть векторстолбец

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}; \quad b = \mathbf{A}^{\mathsf{T}} \mathbf{N} = (1, 1, 1) \begin{pmatrix} N_1 \\ N_2 \\ N_3 \end{pmatrix}. \tag{2.50}$$

Легко проверяется соотношение (2.39) $\Gamma A = 0$. Многогранник реакции D есть пересечение плоскости, задаваемой уравнением (2.49) с положительным октантом (рис. 2.8, a). Как показано на рис. 2.8, a D — треугольник.

В силу закона сохранения (2.49) можно выразить количество одного вещества через количества двух других, например

$$N_3 = b - N_1 - N_2. (2.51)$$



Пользуясь этим, (2.45) можно представить как систему двух уравнений относительно $N_1(t)$, $N_2(t)$. Много-

Рис. 2.8. Многогранник реакции для изомеризации бутенов. a - B координатах N_1 , N_2 , N_3 ; b - B координатах N_1 , N_2 .

гранник реакции D в координатах N_1 , N_2 задается условиями $N_1 \geqslant 0$, $N_2 \geqslant 0$, $N_3 = b - N_1 - N_2 \geqslant 0$. Он изображен на рис. 2.8, δ . Это, по сути дела, тот же самый D, что и на рис. 2.8, a, но в других координатах — рассматриваются только пределы изменения N_1 , N_2 , поскольку N_3 есть функция N_1 , N_2 (2.51).

Пример 3. Вернемся к реакции каталитической изомеризации, описанной в примере 1, и будем рассматривать ее в полном объеме, не пользунсь предположением о малости количества катализатора и гипотезой квазистационарности (в отличие от примера 2). Список веществ: изомеры A_1 , A_2 ; поверхностные соединения $A_3 = Z$ (активный центр); $A_4 = A_1Z$; $A_5 = A_2Z$. Существует два закона сохранения: сохраняется общее количество изомеров (как и в газе, так и на поверхности) и общее количество активных центров:

$$b_1 = N_1 + N_2 + N_4 + N_5; \ b_2 = N_3 + N_4 + N_5.$$
 (2.52)

Соответствующая «молекулярная матрица» есть

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \\ 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{b} = \mathbf{A}^{\top} \mathbf{N}; \quad \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_1 \\ N_2 \\ N_3 \\ N_4 \\ N_5 \end{pmatrix}. \quad (2.53)$$

Число веществ 5, поэтому для каждых значений b_1 , b_2 два уравнения

$$N_1 + N_2 + N_4 + N_5 = b_1; \quad N_3 + N_4 + N_5 = b_2 \quad (2.54)$$

задают в пространстве составов трехмерную плоскость (линейное многообразие). Ее пересечение с множеством неэтрицательных векторов $(N_i \ge 0, i = 1, ..., 5)$ дает трехмерный многогранник реакции. Опишем его строение при различных соотношениях балансных величин b_1 и b_2 . Предварительно напомним один факт из линейной алгебры: пусть L_1 и L_2 линейные многообразия (плоскости) в п-мерном пространстве, а их размерности равны соответственно n_1 и n_2 ; тогда, «как правило», размерность их пересечения есть $n_1 + n_2 - n_1$ если это число неотрицательно, в противном случае, «как правило», пересечения нет. (Пересечение пусто.) Напомним, что размерность точки — 0. «Как правило» здесь обозначает следующее: а) если пересечение имеет размерность $n_1 + n_2$ — -n, то никаким достаточно малым изменением $L_{\scriptscriptstyle 1}$ и $L_{\scriptscriptstyle 2}$ (сдвигом или поворотом) эту размерность не изменить; б) если пересечение имеет другую размерность, то существуют сколь угодно малые изменения \hat{L}_1 и \hat{L}_2 (сдвиги или повороты), после которых эта размерность становится равной n_1+n_2-n . Например, две прямые на плоскости пересекаются, как правило, в точке: $n_1+n_2-n=1+1-2=0$. Исключение — параллельные (пересечение пусто) или совпадающие (размерность пересечения 1) прямые. В обоих случаях достаточно повернуть одну из прямых на сколь угодно малый угол, и они после этого будут пересекаться в точке.

В трехмерном пространстве пересечение двух прямых, как правило, пусто; если же оно непусто, то сколь угодно малым сдвигом одной из прямых можно сделать его пустым. Пересечение плоскости и прямой, как правило, точка, а двух плоскостей — прямая. Чтобы описать многограпник реакции, надо в первую очередь как-нибудь задать его вершины. Они есть пересечения плоскости, заданной уравнениями (2.54) с какими-то гранями множества (конуса) неотрицательных векторов. Грани этого конуса задаются системами уравнений и неравенств:

$$\{N_i = 0 \ (\text{для } i \text{ из некоторого множества индексов } I); \\ N_j \geqslant 0 \ (\text{для } j, \text{ не входящих в } I).$$

Так, для примера 2 вершины D есть пересечение плоскости $N_1+N_2+N_3=b$ с ребрами конуса неотрицательных векторов (см. рис. 2.8) — лучами

$$N_1 = N_2 = 0;$$
 $N_3 \ge 0;$
 $N_2 = N_3 = 0;$ $N_1 \ge 0;$
 $N_3 = N_1 = 0;$ $N_2 \ge 0.$

Естественно предполагать, что, как правило, в рассматриваемом примере (каталитическая изомеризация) вершины D будут образовываться в пересечении с двумерными гранями (пространство иятимерно, плоскость трехмерна, 2+3-5=0). Эти грани задаются условиями $N_{i_1}=N_{i_2}=N_{i_3}=0$ при $j=i_{1,2,3}$. Не исключена также возможность особых случаев таких соотношений b_i , b_2 , что вершина образуется в пересечении с одномерной гранью-лучом: $N_{i_1}=N_{i_2}=N_{i_3}=N_{i_4}$; $N_i \ge 0$ при $j=i_{1,2,3,4}$.

Пусть $b_1 > b_2$. Это соответствует обычной ситуации, когда масса катализатора меньше массы газообразных веществ. Очевидно также, что b_1 , $b_2 > 0$. Будем искать вершины многогранника D следующим образом. Положим некоторые N_i равными нулю и исследуем при этом условии систему балансных уравнений (2.54). Если она имеет единственное неотрицательное решение, то это решение и есть вершина D. Если такое решение неединственно, то следует полагать,

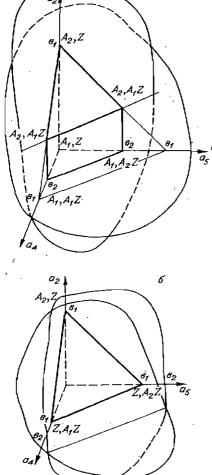
что еще какое-пибудь $N_i = 0$, и спова исследовать систему (2.54) и т. д. Перебирая все возможные совокупности индексов i и полагая для них $N_i = 0$, отыщем все вершины многогранника D. Поскольку система балансных условий (2.54)состоит из двух уравнений относительно пяти неизвестных, то для единственности решения ее надо дополнить по крайней мере тремя уравнениями. При $b_1 > b_2$ получим следующие результаты. Система (2.54), дополненная одним из условий $N_1 = N_2 = N_3 = 0$; $N_4 = N_2 = N_4 = 0$; $N_4 = N_2 = N_5 = 0$, пе имеет неотрицательных решений — масса системы не может быть сосредоточена в парах веществ: a) A₁Z, A₂Z; б) Z, A_1Z ; в) Z, A_2Z . Это связано с неравенством $b_1 > b_2$. Если дополнить (2.54) условием $N_3 = \bar{N_4} = N_5 = 0$, то окажется. что полученная система вообще не имеет решений. Это естественно: $b_2 \neq 0$, а предполагается отсутствие поверхностных соединений, что приводит к противоречию. Для всех остальных условий вида $N_{i_1}=N_{i_2}=N_{i_3}=0$ система балапсных уравнений, дополненная ими, имеет единственное неотрицательное решение. Перечислим эти условия и соответствующие им решения:

В случаях (2.55а) и (2.55г) весь катализатор (активные центры) сосредоточен в веществе A_2Z , в случаях (2.55б и д) — в веществе A_4Z , в случаях (2.55в и е) — в Z.

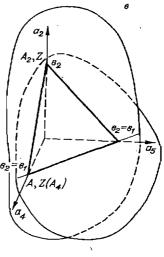
Чтобы построить многогранник реакции D, недостаточно знать его вершины. Необходимо найти также ребра — однопараметрические семейства положительных решений системы (2.54), дополненной условиями $N_i = 0$ для пары индексов $i_{1,2}$. Двумерные (плоские) грани ищутся как двухпараметрические семейства решений системы (2.54), дополненной условием $N_i = 0$ при одном значении i.

Удобно представить многогранник D на чертеже в трехмерном пространстве. Для этого, используя законы сохранения (2.54), можно исключить две координаты, выразив их через 3 оставшиеся. Возможно исключить любую пару координат, кроме N_1 , N_2 и N_4 , N_5 . Исключим N_3 и N_4 с помощью зависимостей

$$N_3 = b_2 - N_4 - N_5; \quad N_1 = b_1 - N_2 - N_4 - N_5.$$
 (2.56)



a



Puc. 2.9. Многогранник реакции для каталитической изомеризации.

$$a - b_1 > b_2$$
; $b - b_1 = b_2$; $a - b_1 < b_2$.

В координатах N_2 , N_4 , N_5 с учетом этих зависимостей многогранник D будет задан только неравенствами

$$N_1 = b_1 - N_2 - N_4 - N_5 \geqslant$$

 $\geqslant 0$; $N_3 = b_2 - N_4 - N_5 \geqslant 0$.

Вид D представлен на рис. 2.9, a-s. Там же указано, в каких веществах сосредоточена вся масса системы для вершин D.

В эксперименте, соответствующем глубокому разрежению, когда количества газообразных веществ N_1 и N_2 чрезвычайно малы, возможна и ситуация, когда балансовые величины b_1 и b_2 сопоставимы и даже $b_1 < b_2$. Общее количество активных центров катализатора в последнем случае больше количества газообразных веществ. Если величина b_1 приближается к b_2 , оставаясь больше нее, то сближаются и некоторые пары вершин многогранника D. Как видно из формулы (2.55), сблизятся вершины

$$(N_2 = b_1 - b_2, N_5 = b_2)$$
 (2.55a) c $(N_1 = b_1 - b_2, N_5 = b_2)$ (2.55r), $(N_2 = b_1 - b_2, N_4 = b_2)$ (2.55f) c $(N_1 = b_1 - b_2, N_4 = b_2)$ (2.55g).

Мы указали здесь только непулевые значения координат. Евклидово расстояние между вариантами внутри этих пар

$$\sqrt{\sum_{i=1}^{5}(N_{i}-N_{i}^{'})^{2}}$$
 равно в обоих случаях $\sqrt{2}|b_{1}-b_{2}|$ и стремится к нулю при $b_{1} \rightarrow b_{2}$. Для других пар вершин это уже не так.

При $b_1 = b_2$ значения N_4 в вершинах (2.55r), (2.55g) и N_2 в вершинах (2.55a), (2.556) обращаются в нуль и вместо четырех вершин остаются две — $(N_5 = b_1 = b_2)$ и $(N_4 = b_4 = b_2)$. Остальные координаты этих точек — нулевые (см. рис. 2.9, 6). При дальнейшем увеличении b_2 имеем $b_1 < b_2$. Появляются вершины $(N_3 = b_2 - b_4)$, $N_4 = b_4$), $(N_3 = b_2 - b_4)$, $N_5 = b_2$) (см. рис. 2.9, 8). Для этих вершин весь газ адсорбирован: для первой — в форме A_4Z , для второй — в форме A_2Z . Есть еще две вершины (2.55e) и (2.55e), в которых газ и катализатор разделены (чистая поверхность), а весь газ собран либо в изомере A_4 (2.55e), либо в изомере A_2 (2.55e). Эти вершины — общие для всех трех случаев $b_4 \ge b_2$ (см. рис. 2.9, a - e).

2.6. Скорость стадии

Выше мы, вводя понятие скорости элементарной реакции, поясняли ее как число элементарных актов в единице объема или на единице площади за единицу времени.

Однако вопрос об элементарности реакции и о числе элементарных актов, как правило, экспериментальной проверке не поддается. Поэтому важно определить скорость стадии исходя из кинетических уравнений $\dot{N}=S\sum\gamma_s w_s+1$

 $+V\sum_{\sigma}\gamma_{\sigma}w_{\sigma}$. Скорость стадии $w_{s,\sigma}$ выступает здесь как коэффициент при стехиометрическом векторе $\gamma_{s,\sigma}$, и именно этот коэффициент находят при обработке кинетических экспериментов.

Отличие же «элементарной» реакции (например, $H+O_2 \rightarrow OH+O$) от неэлементарной (например, $O_2+2H_2 \rightarrow 2H_2O$) — в форме зависимости w от концентраций реагентов. Для элементарных реакций задан закон действия масс (действующих поверхностей). Скорости прямой и обратной элементарных реакций $\alpha_1A_1+\ldots+\alpha_nA_n \rightleftharpoons$

 $\Rightarrow \beta_1 A_1 + \ldots + \beta_n A_n$ согласно этим законам задаются как

$$w^{+,-}(c) = k^{+,-}(T) \prod_{i=1}^{n} c_i^{\alpha_i, \beta_i}.$$
 (2.57)

Скорость стадии w_s есть разность скоростей прямой и обратной реакций (w_s^+ , w_s^- соответственно): $w=w_s^+-w_s^-$. Здесь c_i концентрация i-го вещества: $c_i=N_i/V$ для вещества из газовой фазы и $c_i=N_i/S$ для поверхностного соединения, c — вектор концентраций. Мы также будем пользоваться обозначениями c^Γ и c^Π для векторов концентраций газа и поверхностных соединений соответственно.

Зависимость константы скорости от температуры, как правило; принимается в виде обобщенного закона Арреннуса

$$k^{\pm}(T) = A_0^{\pm} T^{n^{\pm}} \exp(-E^{\pm}/RT),$$
 (2.58)

где A_0^{\pm} —константа; E^{\pm} — энергии активации прямой и обратной реакций; n^{\pm} — показатель степени, которым редко придают непосредственный физический смысл; иногда их связывают с числом степеней свободы (теплоемкостью) исходных реагентов и продуктов реакций [19]. В настоящее время наиболее разумной представляется точка зрения на константы обобщенного закона Аррениуса A_0^{\pm} , n^{\pm} , E^{\pm} как, вообще говоря, на подгоночные параметры, отыскиваемые в ходе интерполяции экспериментальных данных. В различных моделях элементарного акта, однако, этим параметрам может быть придан конкретный физический смысл. В частности, E^{\pm} могут рассматриваться как настоящие энергии активации— величины потенциальных барьеров, которые необходимо преодолеть, чтобы произошли реакции. Но следует помнить, что это не обязательно так.

Из различных модельных соображений часто получают более сложные, чем (2.58), температурные зависимости констант скорости (см., например, [19]).

2.7. Уравнения для концентраций

Если реакция идет при постоянном объеме, то уравнения (2.32), (2.33) легко переписать относительно концентраций:

$$\frac{1}{V}\frac{dN^{\Gamma}}{dt} = \frac{S}{V}\sum_{s} \gamma_{s}^{\Gamma}w_{s}(c) + \sum_{\sigma} \gamma_{\sigma}w_{\sigma}(c^{\Gamma});$$

$$\frac{1}{S}\frac{dN^{\Pi}}{dt} = \sum_{s} \gamma_{s}^{\Pi}w_{s}(c) \qquad (2.59)$$

$$\frac{dc^{r}}{dt} = \frac{S}{V} \sum_{s} \gamma_{s}^{r} w_{s}(c) + \sum_{\sigma} \gamma_{\sigma} w_{\sigma}(c^{r}); \quad \frac{dc^{n}}{dt} = \sum_{s} \gamma_{s}^{n} w_{s}(c). \quad (2.60)$$

Несколько сложнее обстоит дело при переменном объеме. Уравнение на изменение концентраций газа можно получить из (2.32), (2.33), используя соотношение

$$\frac{dc^{r}}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN^{r}}{dt} - \frac{N^{r}}{V^{2}} \frac{dV}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN^{r}}{dt} - c^{r} \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial t};$$

$$\frac{dc^{r}}{dt} = \sum_{s} \gamma_{s}^{r} w_{s}(c) \qquad (2.61)$$

и уравнения состояния.

Остановимся на этом подробнее. Выразим V через концентрации, используя балансные соотношения

$$b_{j} = \sum_{i} a_{ij} N_{i} = \sum_{i} a_{ij} N_{i}^{r} + \sum_{i} a_{ij} N_{i}^{r} = V \sum_{i} a_{ij} c_{i}^{r} + S \sum_{i} a_{ij} c_{i}^{r},$$
(2.62)

поэтому

$$V = \frac{b_j - S \sum_{ij} a_{ij} c_i^{\text{II}}}{\sum_{ij} a_{ij} c_i^{\text{II}}};$$
 (2.63)

здесь a_{ij} — элементы молекулярной матрицы, а суммирование в числителе и знаменателе проводится по индексам, относящимся к поверхностным соединениям и газу соответствено. Удобно воспользоваться балансом массы газа, поскольку $\sum m_i c_i^{\rm r}$ обращается в нуль только тогда, когда $c_i^{\rm r}=0$:

$$V = \frac{m - S \sum_{i} m_i c_i^{\mathrm{II}}}{\sum_{i} m_i c_i^{\mathrm{II}}}.$$
 (2.64)

Здесь m_i в числителе — масса газа, участвующего в моле i-го поверхностного соединения 2 , в знаменателе m_i — масса моля i-го вещества газовой фазы; m — полная масса всего газа в системе (как адсорбированного, так и в газовой фазе). Формула (2.64) имеет простой физический смысл: ее числитель — масса веществ, находящихся в газовой фазе (полная масса минус масса адсорбированного газа), а знаменатель — илотность газовой фазы. Аналогично в формуле (2.63) чис-

²⁾ Авторы не нашли лучшего наименования для обозначения той составляющей поверхностного вещества, которая пришла из газовой фазы.

литель — количество j-го элемента в газовой фазе, а знаменатель — количество этого элемента в единице объема газа.

Выражение (2.64) следует подставить вместо V в (2.61), а dV/dt выразить через скорости реакций, используя уравнения состояния в данных условиях. Для изобарических изотермических условий и в случае применимости модели идеального газа

$$V = N_{\text{ofm}}^{r} RT/P, \qquad (2.65)$$

где $P=\mathrm{const}-\mathrm{давление};\ T=\mathrm{const}-\mathrm{температура};\ N_{\mathrm{общ}}^{\mathrm{r}}-\mathrm{число}$ молей газа, $N_{\mathrm{общ}}^{\mathrm{r}}=\sum N_{i}^{\mathrm{r}};\ R-\mathrm{универсальная}$ газовая постоянная.

Из (2.65) получаем

$$\frac{dV}{dt} = \frac{RT}{P} \left[S \sum_{s} \left(w_{s} \left(c \right) \sum_{i} \gamma_{si}^{r} \right) + V \sum_{\sigma} \left(w_{\sigma} \left(c^{r} \right) \sum_{i} \gamma_{\sigma i} \right) \right]. \quad (2.66)$$

Используя (2.64), (2.66), можно придать уравнениям (2.61) следующий вид:

$$\frac{d\mathbf{c}^{\mathrm{r}}}{dt} = \frac{S \sum m_{i} c_{i}^{\mathrm{r}}}{m - S \sum m_{i} c_{i}^{\mathrm{r}}} \sum_{s} w_{s}(\mathbf{c}) \left(\gamma_{s} - \mathbf{c}^{\mathrm{r}} \frac{RT}{P} \sum_{i} \gamma_{si}^{\mathrm{r}} \right) + \\
+ \sum_{\sigma} w_{\sigma}(\mathbf{c}^{\mathrm{r}}) \left(\gamma_{\sigma} - \mathbf{c}^{\mathrm{r}} \frac{RT}{P} \sum_{i} \gamma_{\sigma i} \right);$$

$$\frac{d\mathbf{c}^{\mathrm{r}}}{dt} = \sum_{s} \gamma_{s}^{\mathrm{r}} w_{s}(\mathbf{c}). \tag{2.67}$$

В (2.67) фигурируют изменения объема в s-й и σ-й стадиях (за один «моль» элементарных актов прямой реакции):

$$\Delta V_{s} = \frac{RT}{P} \sum_{i} \gamma_{si}^{r}, \quad \Delta V_{\sigma} = \frac{RT}{P} \sum_{i} \gamma_{\sigma i}.$$
 (2.68)

Таким образом, показано, как с учетом уравнения состояния переходить от кинетических уравнений для количеств веществ к уравнениям для концентраций (изобарический процесс).

Может показаться, что для записи уравнений кинетики, описывающих изменения количеств веществ (2.32), (2.33), уравнения состояния не требуется. Однако это не так. В случае переменного объема возникает необходимость выразить концентрации веществ газовой фазы через их количества, поскольку скорости стадий w заданы как функции концентраций. Для изобарических изотермических процессов и идеального газа $c^{\rm r} = N^{\rm r}/V = PN^{\rm r}/N_{\rm обш}^{\rm r}RT$.

Заметим, что объем V может быть определен через балансные соотношения и концентрации веществ по формулам (2.63), (2.64) без уравнения состояния. Выразить таким же образом объем V через балансные соотношения и количества веществ невозможно: необходимо привлекать уравнение состояния. Если процесс неизотермический или неизобарический, необходимо еще задавать закон изменения температуры или давления.

Так когда же уравнения для концентраций веществ имеют ту же форму, что и для количеств веществ?

$$\frac{de^{r}}{dt} = \frac{S}{V} \sum_{s} \gamma_{s}^{r} w_{s}(c) + \sum_{\sigma} \gamma_{\sigma} w_{\sigma}(e^{r}); \quad \frac{de^{\pi}}{dt} = \sum_{s} \gamma_{s}^{\pi} w_{s}(c). \quad (2.69)$$

Только в тех случаях, когда объем реакционной смеси поддерживается постоянным либо изменением объема в ходе реакции можно пренебречь.

Мы подробно остановились на уравнениях для концентраций, так как неправильная запись этих уравнений весьма часто приводит к ошибкам.

Часто в качестве переменных используют парциальные давления. В случае идеального газа:

$$P_i = c_i^{\mathsf{r}} \cdot RT, \tag{2.70}$$

п запись \dot{P}_i не представляет затруднений (в изотермическом случае), если записаны уравнения относительно концентраций. Если P_i принимаются как основные переменные, описывающие состояние газовой фазы, то скорости стадий, естественно, также выражают через P_i . Скорость реакции

$$\sum_{i} \alpha_{i}^{\mathrm{r}} A_{i}^{\mathrm{r}} + \sum_{i} \alpha_{i}^{\mathrm{n}} A_{i}^{\mathrm{n}} \to \sum_{i} \beta_{i}^{\mathrm{r}} A_{i}^{\mathrm{r}} + \sum_{i} \beta_{i}^{\mathrm{n}} A_{i}^{\mathrm{n}}$$
 (2.71)

задается как

$$w = k \prod_{i} (P_i)^{\alpha_i^{\Gamma}} \prod_{i} (c_i^{\Pi})^{\alpha_i^{\Pi}}.$$
 (2.72)

В этом случае, если реакция идет на поверхности, w имеет, как всегда, размерность моль/см² · с, а k — соответственно моль/ $(c_{M^2} \cdot c \cdot topp)^{\sum_{\alpha_i}^r \times (Monb/c_{M^2})^{\sum_{\alpha_i}^{n}})}$.

Могут быть использованы также другие единицы давления. Подробный анализ записи уравнений кинетики для реакций, протекающих в различных условиях, дан в книге [25].

Для описания состояния поверхности катализатора в ходе реакции используют также следующие переменные — степени покрытия. Они имеют простой наглядный смысл, когда активные центры однотипны. Обозначив число активных центров b_z , а их концентрацию $c_z = b_z/S$, запишем для любого соединения на поверхности $A_i^{\mathfrak{n}}$:

$$\theta_i = N_i^{\mathrm{n}}/b_Z = c_i^{\mathrm{n}}/c_Z, \tag{2.73}$$

верхний индекс и у θ_i не ставим, так же как индекс г у P_i , поскольку θ_i — специфическая характеристика поверхностного соединения и не может относиться к газу. Нетрудно переписать основные уравнения в новых переменных (степенях покрытия), так как $b_z = \text{const.}$

Тогда балансное соотношение для степеней покрытия

$$\sum_{i} \alpha_{iz} \theta_{i} = 1, \qquad (2.74)$$

где a_{iz} — число активных центров в i-м веществе поверхности $A_i^{\rm H}$. Если все эти вещества содержат один активный центр, то соотношение (2.76) приобретает привычный в гетерогенном катализе вид

$$\Sigma \theta_i = 1. \tag{2.75}$$

Однако следует помнить, что в общем случае надо пользоваться соотношением (2.74).

Если активные центры неоднотипны, то можно вводить степени покрытия, соответствующие каждому типу центров.

2.8. Неидеальные системы

Закон действия масс/действующих поверхпостей — простейший из возможных кинетических законов. Однако оп, вероятно, справедлив далеко не всегда. Успехи в применении этого закона объясняются, в частности, тем, что при заданном наборе веществ, увеличивая число стадий и подбирая соответствующим образом их константы скорости, можно достаточно хорошо приблизить решением уравнений кинетики (2.32), (2.33) на любом конечном интервале времени всякую дифференцируемую зависимость N(t), удовлетворяющую условию неотрицательности, балансным соотношениям (2.19) и не имеющую точек самопересечения: $N(t_1) \neq 0$ $\neq N(t_2)$ при $t_1 \neq t_2$, т. е., грубо говоря, закон действия масс/действующих поверхностей может описать любое динамическое поведение, если нет дополнительных ограничений (типа принципа детального равновесия, см. ниже). Если же вводить наряду с добавочными стадиями еще и новые «промежуточные вещества», то даже при справедливости принципа детального равновесия можпо с какой угодно точностью описать любое динамическое поведение на конечном интервале времени уравнениями кинетики, построенными в согласии с законом действия масс/действующих поверхностей (см. подробнее в [30]).

Заметим, что чем хуже соответствует закон действия масс/действующих поверхностей сути дела, тем больше стадий (и «промежуточных веществ») потребуется вводить для описания реакции. Существует иная возможность попытаться задать другой кинетический закон для скорости элементарной реакции. Важным обобщением закона действия масс (действующих поверхностей) является кинетический закон Марселена де Донде [31]. В нем каждому веществу А₁ ставится в соответствие некоторая функция концентраций — активность a_i (c). Скорость реакции

$$\alpha_1 A_1 + \ldots + \alpha_n A_n \to \beta_1 A_1 + \ldots + \beta_n A_n \tag{2.76}$$

записывается так же, как и в (2.57), только вместо концентраций стоят активности

$$w = k(T) \prod_{i} a_{i}^{\alpha_{i}}. \tag{2.77}$$

Функция $a_i(c)$ должна удовлетворять очевидному ограничению:

$$a_i(c) = 0$$
, echm $c_i = 0$. (2.78)

Это ограничение равносильно тому, что скорость расходования вещества нулевая, когда оно отсутствует.

Закон действия масс — традиционная основа моделирования кинетики химических реакций, по его прямое применение ограничено идеальными системами в изотермических условиях. Более общей является кинетика Марселена де Донде, которая изучалась Файнбергом [32]. Однако она также не всегда достаточна. Приведем наиболее общую (из разумных) форму кинетического закона, согласованного с термодинамикой. Скорость обратимой реакции (2.20) есть

$$w(c,T) = w^{0}(c,T) \left(\exp \sum \alpha_{i} \mu_{i} - \exp \sum \beta_{i} \mu_{i}\right), \quad (2.79)$$

где $w^0\left(c,T\right)$ — положительная функция; $\mu_i\left(c,T\right)$ — псевдохимический потенциал вещества A_i . Обычно μ_i есть химический потенциал, деленный на RT. Уравнение кинетики в закрытой системе есть (2.32). Для гомогенной системы

$$\dot{N} = V \sum \gamma_s w_s, \tag{2.80}$$

где N — вектор количеств N_i веществ A_i ; V — объем систе-

мы; w_s — скорость s-й стадии вида (2.79); γ_s — стехнометрический вектор с компонентами $\gamma_{si} = \beta_{si} - \alpha_{si}$. Величины N_i — это основные переменные, характеризующие состояние смеси. Все остальные величины при задапных условиях могут быть выражены через N и постоянные для данных условий величины. Далее предполагаем, что это каждый раз сделано.

Потенциалы µ; должны удовлетворять ограничениям.

1°. Условие симметричности:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i} = \frac{\partial \mu_j}{\partial N_i}.$$
 (2.81)

2°. Условие положительности:

а) квадратичная форма

$$\sum_{i,j} x_i \frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} x_j \tag{2.82}$$

неотрицательно определена в R^n ;

б) квадратичная форма (2.81) положительно определена в любой гиперплоскости с положительной нормалью v (все $v_i > 0$).

Условия (2.81), (2.82) обеспечивают существование выпуклой функции Ляпунова для уравнений (2.32): $\partial G/\partial N_i = \mu_i$. Если найден вид потенциалов μ_i , для которых выполгено 1°, то для разных условий (в том числе и для неизотермических) можно выписать термодинамические функции Ляпунова. Так, для идеального газа и закона действия масс

$$\mu_i(c, T) = \ln c_i + \frac{u_i}{RT} + \frac{c_{Vi}}{R} \ln T + \delta_i,$$

где u_i — энергия основного состояния A_i ; C_{vi} — удельная парциальная теплоемкость (см. [34]); δ_i — постоянные, определяющие положение точки равновесня. Полученное выражение $\mu(c,T)$ позволяет выписать в явном виде термоцинамические функции Ляпунова G. Например, для теплонзолированной системы при условнях V, U = const (U = внутренняя энергия системы)

$$G = \sum N_i \left(\ln \frac{N_i}{V} + \delta_i - 1 \right) + \frac{C_V}{R} (\ln T + 1),$$

где

$$\label{eq:continuous_def} \mathcal{C}_{V} = \sum \mathcal{C}_{Vi} N_{i}, \quad T = \big(U - \sum u_{i} N_{i}\big) / \mathcal{C}_{V}.$$

Предложенный подход позволяет обобщить апалогичные формулы для μ_i , G на случай переменных удельных пар-

циальных теплоемкостей, более сложных уравпений состояния, неидеальной кинетики при $V,\ T={\rm const}$ и т. д. Отметим, что при постоянной теплоемкости T можно считать «веществом» [33]. Однако распространение этой аналогии на общий случай некорректно.

§ 3. ПРИНЦИП ДЕТАЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ И ЕГО СЛЕДСТВИЯ

3.1. Принцип детального равновесия

До сих пор (§ 2) мы обсуждали лишь способы записи уравиений химической кинетики для закрытых систем, т. е. систем, не обменивающихся веществом с окружающей средой. Перейдем теперь к исследованию динамических свойств этих систем. Сформулируем основное свойство закрытых химических систем, выражаемое принципом детального равновесия: точка покоя закрытой системы является точкой детального равновесия— скорость каждой стапии в ней равна нулю

$$w_s^+ = w_s^-, \quad w_s = w_s^+ - w_s^- = 0.$$
 (2.83)

Таким образом, если в закрытой системе $\dot{\boldsymbol{c}} = \dot{\boldsymbol{N}} = 0$, то для каждой стадии $w_s = 0$.

Фундаментальные результаты в обосновании и распространении принципа детального равновесия на широкую область явлений принадлежат Л. Онзагеру (1931), хотя химики использовали этот принцип и ранее (см. гл. 1). О выводе принципа детального равновесия из принципа микроскопической обратимости можно прочитать в [35, 36]. При паличии внешнего магнитного поля равновесие может не быть детальным. Соответствующие модификации принципа можно найти в [37].

Отметим, что, говоря о закрытых системах, следует иметь в виду не только закрытость в собственном смысле слова — отсутствие притока и оттока вещества, но и равновесность окружения, с которым система взаимодействует. Существует несколько идеализаций процессов взаимодействия с равновесным окружением, например: а) по теплу — изотермические (взаимодействующие с термостатом), или теплоизолированные, б) по объему и давлению — изобарические, или изохорические.

Принцип детального равновесия обусловливает спецефические черты закрытых систем. Для уравнений кинетики,

построенных на основании закона действия масс/действующих поверхностей, с помощью этого принципа можно доказать, что 1) в закрытой системе положительная точка равновесия единственна и устойчива [38—40]. 2) нестационарное поведение системы вблизи положительной точки равновесия очень простое— здесь не может быть даже затухающих колебаний,— положительная точка детального равновесия является устойчивым «узлом» [29, 41—43].

Напомпим, что точка называется положительной, если все ее координаты больше нули $(N_i > 0)$, или, что то же самое, $c_i > 0$). Доказательство утверждений 1, 2 будет изложено ниже. Существование точки детального равновесия накладывает ограничения па значения констант равновесия— отношений констант скорости прямой и обратной реакций. Выясним вид этих ограничений.

$$w_s^{\pm} = w_s^{-}; \quad k_s^{\pm} \prod_i c_i^{*\alpha_{si}} = k_s^{-} \prod_i c_i^{*\beta_{si}}.$$
 (2.84)

Здесь c_i^* — концентрация A_i в равновесии.

Сделав простые преобразования и прологарифмировав обе части (2.84), получим

$$\sum_{i} (\beta_{si} - \alpha_{si}) \ln c_{i}^{*} = \ln (k_{s}^{+}/k_{s}^{-}) = \ln K_{ps}, \qquad (2.85)$$

здесь $K_{{
m p}\,s}$ — константа равновесия s-й стадии.

Если обозначить для краткости вектор с компонентами $\ln c_i^*$ через $\ln c^*$, а вектор с компонентами $\ln K_{\rm ps}$ — через $\ln K_{\rm p}$, то (2.85) примет вид

$$\Gamma \ln c^* = \ln K_{\rm p}. \tag{2.86}$$

Поскольку пока c^* пробегает множество положительных векторов, $\ln c^*$ пробегает все линейное n-мерное пространство (\ln отображает положительную действительную полуось на всю прямую), единственное ограничение на $K_{\rm p}$, вытекающее из существования точки детального равновесия, есть

$$ln K_p \subseteq Im \Gamma,$$
(2.87)

т. е. вектор с компонентами $\ln K_{\rm ps}$ лежит в $\mathrm{Im}\,\Gamma$ — образе матрицы Γ , а именно существует такой n-мерный вектор x, что

$$\Gamma x = \ln K_{\rm p}, \quad \sum_{i} \gamma_{si} x_i = \ln K_{\rm ps}. \tag{2.88}$$

Как найти в явном виде ограничения на значения $K_{\rm ps}$, связанные с условиями (2.87), (2.88)? Для этого следует

отыскать все решения системы уравнений

$$\sum_{s} y_{s} \gamma_{si} = 0, \quad i = 1, ..., n; \quad y \Gamma = 0.$$
 (2.89)

Здесь у — вектор-строка.

Найдя полный набор линейно-независимых решений (2.89) y^1, \ldots, y^l , можно выписать ограничения на K_{ps} , эквивалентные (2.87), (2.88):

$$y^{j} \ln K_{p} = 0; \quad \sum_{s} y_{s}^{j} \ln K_{ps} = 0, \quad y = 1, \dots, l.$$
 (2.90)

Приведем примеры. Простейний из них дает система из трех изомеров (изомеризация бутенов): 1) $A_1 \rightleftharpoons A_2$; 2) $A_2 \rightleftharpoons A_2$; 3) $A_3 \rightleftharpoons A_4$:

$$\Gamma = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad y\Gamma = 0. \quad \begin{cases} -y_1 + y_3 = 0 \\ y_1 - y_2 = 0 \\ y_2 - y_3 = 0. \end{cases}$$
(2.91)

Из (2.91) очевидно, что $y_1 = y_2 = y_3$. Решение системы единственно с точностью до постоянного коэффициента, выберем y = (1, 1, 1). Соответствующее ограничение на константы равновесия есть

$$y \ln K_{\rm p} = 0; \quad \ln K_{\rm p1} + \ln K_{\rm p2} + \ln K_{\rm p3} = 0$$
 (2.92)
или $K_{\rm p1} \cdot K_{\rm p3} \cdot K_{\rm p3} = 1.$

Аналогично для произвольного линейного (мономолекулярного) цикла (ребра — стадии, не путать с двудольным графом механизма):

1)
$$A_1 \rightleftharpoons A_2$$
; 2) $A_2 \rightleftharpoons A_3$; ...; $n-1$) $A_{n-1} \rightleftharpoons A_n$; n) $A_n \rightleftharpoons A_1$ (2.93)

$$\mathbf{\Gamma} = \begin{cases}
-1 & 1 & 0 & \dots & 0 \\
0 & -1 & 1 & \dots & 0 \\
0 & 0 & -1 & \dots & 0 \\
0 & 0 & 0 & \dots & -1 & 1 \\
1 & 0 & 0 & \dots & 0 & -1
\end{cases}$$

$$\mathbf{y}\mathbf{\Gamma} = \mathbf{0}: \begin{cases}
-y_1 + \dots + y_n = 0 \\
y_1 - y_2 & = 0 \\
y_2 - y_3 & = 0 \\
\vdots & \vdots & \vdots \\
y_{n-1} & -y_n = 0.
\end{cases} (2.94)$$

Очевидно, $y_1 = y_2 = \ldots = y_n$, решение единственно с точностью до постоянного мпожителя и можно выбрать $y = (1, 1, \ldots, 1)$. Отсюда ограничения на константы равновесия

$$\ln K_{\mathfrak{p}_1} + \ln K_{\mathfrak{p}_2} + \ldots + \ln K_{\mathfrak{p}_n} = 0$$

или $K_{\mathfrak{p}_1} \cdot K_{\mathfrak{p}_2} \cdot \ldots \cdot K_{\mathfrak{p}_n} = 1.$ (2.95)

Можно показать, что для любого мономолекулярного механизма все ограничения на константы равновесия, вытекающие из принципа детального равновесия, будут исчерпаны, если выписать соотношения (2.95) для каждого простого цикла, присутствующего в графе этого механизма (ребра — реакции). Например, в механизме 1) $A_1 \rightleftharpoons A_2$; 2) $A_2 \rightleftharpoons A_3$; 3) $A_3 \rightleftharpoons A_1$; 4) $A_4 \rightleftharpoons A_4$; 5) $A_4 \rightleftharpoons A_5$; 6) $A_5 \rightleftharpoons A_1$



Ограничения на константы равновесия будут выглядеть как

$$K_{p4}K_{p2}K_{p3} = 1; K_{p4}K_{p5}K_{p6} = 1.$$

Заметим, что соотношение (2.95) имеет место в том случае, когда во всех стадиях прямые реакции ориентированы, как указапо в (2.93). В противном случае некоторые k^+ меняются местами с k^- , $K_{\rm p}$ переходят в $1/K_{\rm p}$, и можно записать:

$$\prod_{s} \left(K_{ps} \right)^{\sigma_s} := 1, \tag{2.96}$$

где $\sigma_s=1$, если в s-й стадин прямая реакция ориентирована, как в схеме (2.93), и $\sigma_s=-1$ в противном случае. Так, для схемы

1)
$$A_1 \rightleftharpoons A_2$$
; 2) $A_2 \rightleftharpoons A_3$; 3) $A_4 \rightleftharpoons A_3$

получим $K_{pi}K_{p3}/K_{p3}=1$ или $K_{p3}=K_{pi}\cdot K_{p2}$ ($\sigma_3=-1$).

При исследовании каталитических реакций линейные (мономолекулярные) механизмы появляются в двух случаях.

1. Рассматриваются брутто-уравнения превращений веществ газовой фазы и показывается, что можно согласно им записывать линейные уравнения кинетики, изменяя, быть может, лишь масштаб времени. Такие реакции называются псевдомономолекулярными и детально рассмотрены в работе Уэя и Претера [29]. Примером тому служит уже не раз упоминавшаяся реакция изомеризации бутенов.

2. Рассматриваются превращения только поверхностных соединений, а состав газовой фазы предполагается неизменным. Если в этом случае механизм линеен относительно промежуточных веществ, то механизм превращения промежуточных веществ предстает мономолекулярным.

В первом случае (псевдомономолекулярные реакции) использование соотношений на константы равновесия необходимо и оправдано. Во втором же (мономолекулярная схема превращения поверхностных соединений) «константы равновесия» не являются истиппыми константами равновесия, а включают в себя концентрации реагентов из газовой фазы. Например, для стадии $CO + Pt \rightleftharpoons PtCO$ истинная константа равновесия k^{\pm}/k^{-} , а для соответствующей стадии линейного механизма превращения промежуточных соединений $Pt \rightleftharpoons PtCO$ вместо константы равновесия получим $k^{\pm}[CO]/k^{-}$, поскольку

$$w^+ = (k^+[CO])[Pt]; w^- = k^-[PtCO].$$

Поэтому во втором случае ограничения на «константы равновесия» (2.95), (2.96) неприменимы — их надо использовать для изучения констант истинного механизма, включающего и вещества газовой фазы. Ограничения, полученные при этом, скажутся и на «константах скорости» схемы превращений промежуточных веществ.

Важно понимать, что ограничения на константы скорости (точнее, на их отношения — константы равновесия), следующие из принципа детального равновесия, выполняются независимо от того, в какой системе осуществляется реакция — в закрытой или открытой. Ведь константы скорости одни и те же. Отличие же состоит в том, что правые части уравнений для открытых систем содержат дополнительные слагаемые, учитывающие обмен веществом с окружением. При подборе кинетических параметров следует помнить, что не все они независимы. Это и сокращает трудоемкость подбора и предохраняет от возможных ошибок.

Приведем еще один пример. Рассмотрим вновь простейшую реакцию каталитической изомеризации (пример 1) со списком веществ A_1 , A_2 , $A_3=Z$, $A_4=A_1Z$, $A_5=A_2Z$ и механизмом 0) $A_1 \rightleftharpoons A_2$; 1) $A_1+A_3 \rightleftharpoons A_4$; 2) $A_4 \rightleftharpoons A_5$; 3) $A_2+A_3 \rightleftharpoons A_5$. Соответствующая стехиометрическая матрица

$$\Gamma = \begin{cases} -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 \\ 0 & -1 & -1 & 0 & 1 \end{cases};$$

$$y\Gamma = 0: \begin{cases} -y_0 - y_1 & = 0 \\ y_0 & -y_3 = 0 \\ -y_1 & -y_3 = 0, \\ y_1 - y_2 & = 0 \\ y_2 + y_3 = 0, \end{cases}$$

откуда $y_0 = -y_1 = y_3 = -y_2$; решение единственно с точностью до постоянного множителя, и можно положить y = (1, -1, -1, 1) и в соответствии с (2.90)

$$K_{p0} \cdot K_{p3} = K_{p1} \cdot K_{p2}$$
 when $K_{p0} = K_{p1} \cdot K_{p2}/K_{p3}$.

Физический смысл этого ограничения прост — катализ «не сдвигает равновесия» — равновесный состав газа при наличии катализатора равновесен и сам по себе. Это отпосится, вообще говоря, и пе только к каталитическим реакциям: ограничения на константы равновесия (2.87), (2.88), (2.90) означают, что одни реакции не «сдвигают равновесия других», поскольку равновесие детально.

Ограничения (2.90) не возникают, если все γ_z линейнонезависимы. Тогда ни для какого цепулевого y не выполняются $y\Gamma=0$, поскольку это эквивалентно соотношению

$$\sum_{s}y_{s}\gamma_{s}=0.$$

Например, для механизма Или — Ридила $O_2 + 2Pt \rightleftharpoons 2PtO$, $CO + PtO → CO_2 + Pt$ стехнометрические векторы $(A_4 = O_2, A_2 = CO, A_3 = Pt, A_4 = PtO, A_5 = CO_2)$

$$\mathbf{\gamma}_1 = \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ -2 \\ 2 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{\gamma}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

линейно-независимы (если бы они были линейно-зависимы, то была бы пропорциональность: $\gamma_1 = \sigma \cdot \gamma_2$). Так же и для механизма Ленгмюра — Хиншельвуда:

1)
$$O_2 + 2Pt \rightleftharpoons 2PtO$$
; 2) $CO + Pt \rightleftharpoons PtCO$;

3)
$$PtO + PtCO \rightarrow CO_2 + 2Pt$$
;

 $A_1 = O_2$; $A_2 = CO$; $A_3 = Pt$; $A_4 = PtO$; $A_5 = PtCO$; $A_6 = CO_2$

$$\mathbf{\gamma}_{1} = \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ -2 \\ 2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{\gamma}_{2} = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ -1 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}; \quad \mathbf{\gamma}_{3} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2 \\ -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Векторы $\gamma_{1,2,3}$ линейно-независимы. Это очевидно — у какдого из них есть компонента с ненулевым значением на таком месте, где в двух других γ стоят нули. Поэтому стандартная процедура проверки липейной независимости [44, 45] здесь ни к чему.

Рассмотрим теперь ограничения на константы объединенного четырехстадийного механизма, добавив к механизму Ленгмюра — Хиншельвуда в качестве четвертой стадии $CO + PtO \rightarrow CO_2 + Pt$. Чтобы иметь возможность говорить о константах равновесия, будем считать стадии 3 и 4 обратимыми (теоретически это так и есть, однако константы скорости обратимых реакций настолько малы, что ими обычно пренебрегают):

$$\Gamma = \begin{cases} -1 & 0 - 2 & 2 & 0 & 0 \\ 0 - 1 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 - 1 & -1 & 1 \\ 0 - 1 & 1 & -1 & 0 & -1 \end{cases};$$

$$y\Gamma = 0: \begin{cases} y_1 & = 0 \\ -y_2 & -y_4 = 0 \\ 2y_1 & -y_2 + 2y_3 + y_4 = 0 \\ 2y_1 & -y_3 & -y_4 = 0 \\ y_2 - y_3 & = 0 \\ y_3 & +y_4 = 0 \end{cases}$$

Отсюда $y_1 = 0$, $y_2 = y_3 = -y_4$. Можно взять y = (0, 1, 1, -1); соответствующие ограничения есть

$$\ln K_{p2} + \ln K_{p3} - \ln K_{p4} = 0 \text{ mag } K_{p2} \cdot K_{p3} = K_{p4}. \quad (2.97)$$

Согласно (2.97), третья и четвертая стадии могут быть почти необратимыми только одновременно $(K_{p3,4}==k_{3,4}^+/k_{3,4}^-\to\infty$ при K_{p2} , не стремящейся к нулю).

Таким образом, предполагая необратимость одного из механизмов (Ленгмюра — Хиншельвуда или Или — Ридила), следует предполагать необратимость второго при условии $K_{\rm p2} \neq 0$. Если же процесс проводится при высокой температуре и $K_{\rm p2}$ очень мала, то равенство $K_{\rm p4} = K_{\rm p2} \cdot K_{\rm p3}$ может выполняться и в том случае, когда четвертая стадия обратима, а третья — практически нет. Это не противоречит принципу детального равновесия.

Принцип детального равновесия накладывает ограничения и на то, какие совокупности стадий могут быть обратимыми, а какие — нет. Например, механизм (а) возможен,

а механизм (б) — нет.



Действительно, согласно (2.95), для механизма реакции $A_4 \rightleftharpoons A_2$; $A_2 \rightleftarrows A_3$; $A_3 \rightleftarrows A_1$, $K_{p1}K_{p2}K_{p3} = 1$. В случае (а) (для «почти необратимости») $K_{p1} \rightarrow \infty$, $K_{p2} \rightarrow \infty$, $K_{p3} \rightarrow 0$; их произведение может стремиться к 1. В случае (б) все три константы $K_{p1,2,3} \rightarrow \infty$, их произведение не может стремиться к 1.

Еще раз напомним, что все ограничения относятся к константам истиппого механизма, в которые входят и вещества газовой фазы. Для механизмов превращения промежуточных веществ (в предположении постоянства концентраций газовых реагентов) условия (2.90) прямо применять нельзя. Так, механизм (б) (пеобратимый линейный цикл) для промежуточных соединений возможен. Простейший пример — необратимая каталитическая изомеризация:

$$A_1 + Z \rightarrow A_1Z$$
; $A_1Z \rightarrow A_2Z$; $A_2Z \rightarrow A_2 + Z$.

Превращения промежуточных веществ:



Ограничения на механизм превращения промежуточных веществ могут возникать как следствия анализа механизма с участием газа. Так, для четырехстадийного механизма окисления СО на Рt третья и четвертая стадии должны быть одновременно либо обратимы, либо нет.

Константы скорости и механизмы реакций для неидеальных систем (кинетический закон Марселена де Допде) подчиняются тем же ограничениям. Для них в формулы (2.84)—(2.86) входят $a_i(c^*)$ вместо c_i^* , а остальные формулы и все рассуждения— те же самые.

3.2. Единственность и устойчивость равновесия в закрытых системах

Пусть константы равновесия удовлетворяют условиям (2.87), (2.88), (2.90)— существует хотя бы одна положительная точка детального равновесия c^* . Покажем, что тогда любая стационарная точка есть точка детального равновесия при справедливости закона действия масс/действующих поверхностей.

а) Реакция при постоянном объеме. Введем функцию $G = \sum_{i=1}^{n} N_i \left(\ln \left(c_i / c_i^* \right) - 1 \right)$ и вычислим ее производную в силу системы уравнений кинетики (2.32), (2.33):

$$\frac{dG}{dt} = \sum_{i} \frac{\partial G}{\partial N_{i}} \frac{dN_{i}}{dt}; \quad \frac{\partial G}{\partial N_{i}} = \ln(c_{i}/c_{i}^{*}).$$

Здесь учтено, что $c^{\mathrm{r}}=N^{\mathrm{r}}/V$, $c^{\mathrm{u}}=N^{\mathrm{u}}/S$,

$$\frac{dG}{di} = S \sum_{i,s} w_s \gamma_{si} \ln \left(c_i / c_i^* \right) + V \sum_{i,\sigma} w_\sigma \gamma_{\sigma i} \ln \left(c_i / c_i^* \right).$$

Но для каждого в (и аналогично для о)

$$\sum_{i} \gamma_{si} \ln \left(c_i / c_i^* \right) = \ln \left(\prod_{i} c_i^{\gamma_{si}} / \prod_{i} c_i^{*\gamma_{si}} \right).$$

Заметим теперь, что

$$\frac{\boldsymbol{w}_s^-(\boldsymbol{c})}{\boldsymbol{w}_s^+(\boldsymbol{c})} = \frac{k_s^-}{k_s^+} \prod_i c_i^{\beta_{si} - \alpha_{si}} = \frac{k_s^-}{k_s^+} \prod_i c_i^{\gamma_{si}},$$

а в точке детального равновесня $w^+(c^*)=w^-(c^*)$ и $\frac{k_s^-}{k_s^+}\prod_i c_i^{*\gamma_{si}}=1; \; \frac{k_s^+}{k_s^-}=\prod_i c_i^{*\gamma_{si}}.$ Отсюда

$$\sum_{i} \ln (c_{i}/c_{i}^{*}) \gamma_{si} = \ln \frac{w_{s}^{-}}{w_{s}^{+}} = -\ln \frac{w^{+}}{w^{-}},$$

$$\frac{dG}{dt} = -S \sum_{s} w_{s} \ln (w_{s}^{+}/w_{s}^{-}) - V \sum_{\sigma} w_{\sigma} \ln (w_{\sigma}^{+}/w_{\sigma}^{-}).$$
(2.98)

Логарифм — монотонная функция:

если $w^+ > w^-$, то $\ln w^+ > \ln w^-$, и обратво,

если $w^+ < w^-$, то $\ln w^+ < \ln w^-$;

поэтому для каждого в

$$w_s \ln (w_s^+/w_s^-) = (w_s^+ - w_s^-) (\ln w_s^+ - \ln w_s^-) \geqslant 0,$$

и равенство нулю достигается только в том случае, когда $w_s^+=w_s^--{}_{\rm E}$ точке детального равновесия.

б) Реакция при постоянном давления. Для этого случая введем функцию

$$G = \sum_{i} N_{i}^{\mathrm{r}} \ln \left(\frac{c_{i}^{\mathrm{r}}}{c_{i}^{*\mathrm{r}}} \right) + \sum_{i} N_{i}^{\mathrm{r}} \left(\ln \frac{c_{i}^{\mathrm{r}}}{c_{i}^{*\mathrm{r}}} - 1 \right). \tag{2.99}$$

Считая газ идеальным $(PV = N_{\text{общ}}^{\text{г}}RT)$, вычислим производную G в силу системы (2.33):

$$\frac{dG}{dt} = \sum_{i} \frac{\partial G}{\partial N_{i}} \frac{dN_{i}}{dt};$$

$$\frac{\partial G}{\partial N_{i}^{r}} = \ln\left(N_{i}^{r}/N_{i}^{r*}\right) - \ln\left[\left(\sum_{i} N_{i}^{r}\right) / \left(\sum_{i} N_{i}^{r*}\right)\right] = \ln\left(c_{i}^{r}/c_{i}^{r*}\right).$$

Здесь учтено, что $c^{\scriptscriptstyle \Gamma}=N^{\scriptscriptstyle \Gamma}/V$, поэтому

$$\begin{split} \ln\left(c_i^{\mathrm{r}}/c_i^{\mathrm{r}*}\right) &= \ln\left(N_i^{\mathrm{r}}/N_i^{\mathrm{r}*}\right) - \ln\left[\left(\sum_i N_i^{\mathrm{r}}\right) \middle/ \left(\sum_i N_i^{\mathrm{r}*}\right)\right], \\ \mathrm{a} \qquad G &= \sum_i N_i^{\mathrm{r}} \ln\left(\frac{N_i^{\mathrm{r}}}{N_i^{\mathrm{r}*}}\right) - N_{\mathrm{ofm}}^{\mathrm{r}} \ln\left(N_{\mathrm{ofm}}^{\mathrm{r}}/N_{\mathrm{ofm}}^{\mathrm{r}*}\right) + \\ &+ \sum_i N_i^{\mathrm{n}} \left(\ln\left(c_i^{\mathrm{n}}/c_i^{\mathrm{n}*}\right) - 1\right), \end{split}$$

где $N_{\text{общ}}^{\text{г}} = \sum_{i} N_{i}^{\text{г}}$ — полное количество вещества (моль) в газовой фазе. Так же как и в случае постоянного объема, $\frac{\partial G}{\partial N_{i}^{\text{г}}} = \ln\left(c_{i}^{\text{п}}/c_{i}^{\text{п*}}\right)$, поэтому

$$\frac{dG}{dt} = -S \sum_{s} w_{s} \ln (w_{s}^{+}/w_{s}^{-}) - V \sum_{\sigma} w_{\sigma} \ln (w_{\sigma}^{+}/w_{\sigma}^{-}), \quad (2.190)$$

 $\frac{dG}{dt} \leqslant 0$, и равенство нулю достигается только в точках детального равновесия.

Таким образом, в предположении закона действия масс/действующих поверхностей из существования хоть одной точки детального равновесия следует, что существует диссипативная функция состава G, производная которой равна нулю только в точках детального равновесия. RTG имеет смысл свободной энергии.

Из существования такой диссипативной функции вытекает, что любая положительная стационарная точка для уравнений (2.32), (2.33) — точка петального равновесия и любая положительная ф — предельная точка — также точка равновесия. Определяя G на границе многогранника реакции (некоторые $N_i = 0$) по предельному переходу, нетрудно видеть, что и любая неотрицательная (в том числе и грапичная) ф — предельная (в том числе и стационарная) точка — точка детального равновесия [24]. С доопределяется на границе так: если $N_i \neq 0$, $N_i \rightarrow 0$, то $N_i \ln N_i \rightarrow 0$, поэтому если $N_i = 0$, то слагаемое в G, соответствующее і-му веществу, отбрасывается (полагается равным нулю). G — строго выпуклая в многограннике реакций D функция. Это означает, что для любых двух точек D,N и N' значение G на отрезке между ними в точке $N+\lambda\,(N'-N)$ $(0 < \lambda < 1)$ — удовлетворяет следующему неравенству:

$$G[N + \lambda(N' - N)] < G(N) + \lambda[G(N') - G(N)],$$
 (2.101)

т. е. на любом отрезке график G лежит под своей хордой. Особенно просто это проверяется для случая постоянного объема — функция $f(x) = x \ln ax$ (при a > 0) строго выпукла и сумма выпуклых функций выпукла, а G — есть сумма функций такого вида от всех N_i . В случае постоянного давления необходимо доказать выпуклость функции

$$\sum_{i} N_{i}^{r} \ln N_{i}^{r} - \left(\sum_{i} N_{i}^{r}\right) \ln \left(\sum_{i} N_{i}^{r}\right) = G_{0}$$

(здесь для краткости из (2.99) отброшены все линейные по N слагаемые, которые содержат $\ln N_i^{*_T}$, а также выпуклая функция от N^{*}). Воспользуемся еще одним характеристическим свойством гладких строго выпуклых функций: вторая производная G_0 по любому направлению в D должна быть строго положительной. Чтобы проверить это, запишем: $N_i = N_{0i} + x \delta_i$, где δ_i — компоненты направляющего вектора, вдоль которого будем брать вторую производную. Если вещество A_i является поверхностным соединением, то $\delta_i = 0$. С другой стороны, найдется такое вещество газовой фазы

. .

 A_j , $a_{TO} \delta_j = 0$,

$$\frac{d^2G_0}{dx^2} = \sum_{i=j}^n \left(\frac{\delta_i^2}{N_{0i}^r}\right) = \left(\sum_{i=1}^n \delta_i\right)^2 / \sum_{i=1}^n N_{0i}^r.$$

Проведя элементарное преобразование, получим (читателю рекомендуем получить это самостоятельно)

$$\frac{d^2\mathcal{G}_0}{dx^2} = \sum_{i>j} \Biggl(\frac{\delta_i \sqrt{N_{0j}^\Gamma}}{\sqrt{N_{0i}^\Gamma}} - \frac{\delta_j \sqrt{N_{0i}^\Gamma}}{\sqrt{N_{0j}^\Gamma}} \Biggr)^2 \Biggl| \sum_{k=1}^n N_{0k}^\Gamma \geqslant 0,$$

причем равенство нулю достигается только в том случае, когда для любых $i,\ j=1,\ \dots,\ n$ и $\frac{\delta_i}{N_{0\,i}^r}=\frac{\delta_j}{N_{0\,i}^r},$ т. е. когда вектор δ (с компонентами δ_i) пропорционален вектору с компонентами N_{0i}^{r} : существует такое λ , что $\delta_{i} = \lambda N_{0i}^{r}$. Но это возможно только тогда, когда все компоненты δ_i либо одновременно положительны, либо одновременно отрицательны. Так как векторы с компонентами N_{0i} и $N_{0i} + x\delta_i$ долж-- ны при некотором непулевом x лежать в одном многограннике реакции, одновременная положительность или отрицательность всех δ_i запрещается, например, законом сохранения полной (учитывая и адсорбцию) массы газа: $\sum m_i N_{0i} =$ $= \sum m_i(N_{0i} + x\delta_i)$; $\sum m_i\delta_i = 0$, для любого A_i^r $m_i > 0$, следовательно, δ_i не могут иметь одинакового знака. Поэтому в многограннике реакций G — строго выпуклая функция, так как сумма строго выпуклой функции G_0 с линейной функцией от N^{Γ} и строго выпуклой функцией от N^{Π} строго выпукла в многогранцике реакций.

Из строгой выпуклости функции G в многограннике реакции D вытекает следующее важное ее свойство—в D G имеет единственный локальный минимум. Он же является глобальным. Как раз это свойство использовано H. Б. Зельдовичем [38] при доказательстве единственности равновесия, которое определялось им как точка минимума свободной энергии G.

Заметим теперь, что положительная точка минимума G в многограннике реакций есть точка детального равновесия: $dG/dt \leqslant 0$, поэтому в точке минимума dG/dt = 0 (уменьшаться «некуда»), а dG/dt = 0 согласно (2.98)—(2.100) только в точках детального равновесия.

Как показано еще Зельдовичем, G не может иметь локального минимума в D на границе D — она имеет на границе D особенность: $\partial G/\partial N_i \to \infty$ при $N_i \to 0$, поэтому при стремлении по прямой из внутренности $oldsymbol{D}$ к любой точке границы, начиная с некоторого момента, G будет возрастать.

Согласно этим замечаниям в каждом многограннике реакции существует положительная точка детального равновесия, совпадающая с точкой минимума G (мы предполагали существование положительной точки детального равновесия хотя бы в одном многограннике реакций, существование такой точки в каждом многограннике - следствие этого предположения).

Ни одна стационарная точка уравнений кипетики не может быть асимптотически устойчивой в D, если она не совпадает с точкой минимума G. Действительно, обозпачим эту стационарную точку $N_{
m o}$ и предположим, что она не является точкой минимума G. Тогда в любой окрестности N_0 существуют точки N, для которых $G\left(N\right)\!<\!G\left(N_0\right)$ (иначе N_0 была бы точкой локального минимума). Но решение уравнений кинетики, имеющее своим пачальным значением такие N, что $G(N) < G(N_0)$, не может стремиться при $t \to \infty$ к N_0 : G(N): со временем может только убывать. Следовательно, N_0 не является асимптотически устойчивой в D точкой покоя — в любой ее окрестности в D существуют такие точки N, что выходящие из этих точек решения уравнений кинетики не стремятся к N_0 при $t o \infty$.

Рассмотрим поведение химической системы в окрестности положительной точки детального равновесия $N^*(N_i^*>0$ для всех i). Уравнение линейного приближения есть

$$\frac{dN_{i}}{dt} = S \sum_{s,j} \gamma_{si} \frac{\partial w_{s}}{\partial N_{j}} \Big|_{N^{*}} \left(N_{j} - N_{j}^{*} \right) + V(N^{*}) \sum_{\sigma,j} \gamma_{\sigma i} \frac{\partial w_{s}}{\partial N_{j}} \left(N_{j} - N_{j}^{*} \right).$$
(2.102)

Вычислим
$$\frac{\partial w_{s,\sigma}}{\partial N_j}\Big|_{N^*}$$

$$w_s = k_s^+ \prod_j \left(N_j^{\text{r}}/V\right)^{\alpha_{sj}} \prod_j \left(N_j^{\text{r}}/S\right)^{\alpha_{sj}} - k_s^- \prod_j \left(N_j^{\text{r}}/V\right)^{\beta_{sj}} \prod_j \left(N_j^{\text{r}}/S\right)^{\beta_{sj}};$$

$$w_{\sigma} = k_{\sigma}^+ \prod_j \left(N_j^{\text{r}}/V\right)^{\alpha_{\sigma j}} - k_{\sigma}^- \prod_j \left(N_j^{\text{r}}/V\right)^{\beta_{\sigma j}};$$

$$w_{\sigma} = k_{\sigma}^{+} \prod_{j} \left(N_{j}^{\mathrm{r}}/V\right)^{\alpha_{\sigma j}} - k_{\sigma}^{-} \prod_{j} \left(N_{j}^{\mathrm{r}}/V\right)^{\beta_{\sigma j}}.$$

Для случая постоянного объема $V={
m const}$ получни

$$\frac{\partial w_s}{\partial N_j}\Big|_{N^*} = \frac{1}{N_j^*} \left[k_s^+ \alpha_{sj} \prod_{\mathbf{k}} \left(N_{\mathbf{k}}^{*\mathbf{r}} / V \right)^{\alpha_{s\mathbf{k}}} \prod_{\mathbf{k}} \left(N_{\mathbf{k}}^{*\mathbf{n}} / S \right)^{\alpha_{s\mathbf{k}}} - k_s^- \beta_{sj} \prod_{\mathbf{k}} \left(N_{\mathbf{k}}^{*\mathbf{r}} / V \right)^{\beta_{s\mathbf{k}}} \prod_{\mathbf{k}} \left(N_{\mathbf{k}}^{*\mathbf{n}} / S \right)^{\beta_{s\mathbf{k}}} \right]. \tag{2.103}$$

Заметим, что

$$\begin{split} k_s^+ & \prod_{\mathbf{k}} \left(N_{\mathbf{k}}^{*\mathbf{t}}/V\right)^{\alpha_{s\mathbf{k}}} \prod_{\mathbf{k}} \left(N_{\mathbf{k}}^{*\mathbf{t}}/S\right)^{\alpha_{s\mathbf{k}}} = \\ & = k_s^- \prod_{\mathbf{k}} \left(N_{\mathbf{k}}^{*\mathbf{t}}/V\right)^{\beta_{s\mathbf{k}}} \prod_{\mathbf{k}} \left(N_{\mathbf{k}}^{*\mathbf{t}}/S\right)^{\beta_{s\mathbf{k}}} \end{split}$$

левая часть равенства есть w_s^+ , правая — w_s^- , взятые в точке равновесия: $w_s^+(c^*)=w_s^-(c^*)$. Обозначим $w_s^*=w_s^+(c^*)==w_s^-(c^*)$. Используя это обозначение, запишем (2.103) в випе

$$\frac{\partial w_s}{\partial N_j}\Big|_{N^*} = -\gamma_{sj}w_s^*/N_j^{r*}. \tag{2.104}$$

Аналогично и для реакций в газовой фазе

$$\left. \frac{\partial w_s}{\partial N_j} \right|_{N^*} = -\gamma_{\sigma j} w_{\sigma}^* / N_j^{*r}. \tag{2.105}$$

Поэтому уравнения линейного приближения примут вид

$$\frac{dN_{i}}{dt} = -S \sum_{s} w_{s}^{*} \gamma_{si} \left(\sum_{j} \gamma_{sj} (N_{j} - N_{j}^{*}) / N_{j}^{*} \right) - V \sum_{\sigma} w_{\sigma}^{*} \gamma_{\sigma i} \left(\sum_{j} \gamma_{\sigma j} (N_{j} - N_{j}^{*}) / N_{j}^{*} \right).$$
(2.106)

Можно еще упростить запись (2.106). Для этого введем в пространстве составов (векторов N) скалярное произведение, которое будем обозначать $\langle | \rangle$:

$$\langle N | N' \rangle = \sum (N_i N_i') / N_i^*. \tag{2.107}$$

Например, для реакции каталитической изомеризации $A+Z \rightleftharpoons AZ \rightleftarrows BZ \rightleftarrows B+Z$ это скалярное произведение будет иметь виц

$$\langle N | N' \rangle = \frac{N_{\rm A} N_{\rm A}'}{N_{\rm A}^*} + \frac{N_{\rm B} N_{\rm B}'}{N_{\rm B}^*} + \frac{N_{\rm Z} N_{\rm Z}'}{N_{\rm Z}^*} + \frac{N_{\rm AZ} N_{\rm AZ}'}{N_{\rm AZ}^*} + \frac{N_{\rm BZ} N_{\rm BZ}'}{N_{\rm BZ}^*}.$$

2384 Его можно изобразить в, матричной форме

$$\langle N | N' \rangle = \langle N_{A}, N_{B}, N_{Z}, N_{AZ}, N_{BZ} \rangle \times \\ \begin{pmatrix} 1/N_{A}^{*} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/N_{B}^{*} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/N_{Z}^{*} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/N_{AZ}^{*} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/N_{BZ}^{*} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} N'_{A} \\ N'_{B} \\ N'_{Z} \\ N'_{AZ} \\ N'_{BZ} \end{pmatrix} .$$

Можно обозначить $x_i = N_i / \sqrt{N_i^*}$. Тогда скалярное произведение (2.107) примет вид

$$\langle N | N' \rangle = \sum_{i} x_{i} x'_{i}. \tag{2.108}$$

Формулу для линейного приближения в случае постоянного объема можно записать теперь в виде

$$\frac{dN}{dt} = -S \sum_{s} w_{s}^{*} \gamma_{s} \langle \gamma_{s} | N - N^{*} \rangle - V \sum_{\sigma} w_{s}^{*} \gamma_{\sigma} \langle \gamma_{\sigma} | N - N^{*} \rangle.$$
(2.109)

Введенное нами скалярное произведение (1) обладает всеми свойствами обычного скалярного произведения (см., например. [44]):

1) симметричность — $\langle N \mid N' \rangle = \langle N' \mid N \rangle$, 2) билинейность — $\langle \alpha N + \beta N' \mid N'' \rangle = \alpha \langle N \mid N'' \rangle + \beta \langle N' \mid N'' \rangle$,

3) положительная определенность — $\langle N | N \rangle \geqslant 0, \langle N | N \rangle =$ = 0 тогда и только тогда, когда N = 0.

Пользуясь этими свойствами, докажем, что все характеристические корни матрицы линейного приближения действительны и неположительны, а характеристические корни ее ограничения на линейное подпространство, порожденное векторами у , , отрицательны. Обозначим матрицу линейного приближения $L: \dot{N} = L(N-N^*)$. Эта матрица обладает важным свойством - самосопряженностью относительно введенного скалярного произведения (1): для любых N, N'

$$\langle LN | N' \rangle = \langle N | LN' \rangle.$$

Действительно,

$$raket{LN \mid N'
angle = -S \sum_s w_s^* \langle \gamma_s \mid N'
angle \langle \gamma_s \mid N
angle - V \sum_\sigma w_\sigma^* \langle \gamma_\sigma \mid N'
angle \langle \gamma_\sigma \mid N'
angle \langle \gamma_\sigma \mid N
angle = \langle N \mid LN'
angle.}$$

Корни самосопряженной матрицы всегда действительны (это хорошо известный факт — см., например, [50]). Для доказательства отрицательной определенности L в подпространстве, порожденном векторами $\gamma_{s,\sigma}$, необходимо и достаточно показать, что $\langle \gamma_{s,\sigma} | L \gamma_{s,\sigma} \rangle < 0$ при любом s или σ . Получаем

$$\begin{split} \langle \boldsymbol{\gamma}_{s} | \boldsymbol{L} \boldsymbol{\gamma}_{s} \rangle &= -S w_{s}^{*} \langle \boldsymbol{\gamma}_{s} | \boldsymbol{\gamma}_{s} \rangle^{2} - S \sum_{s' \neq s} w_{s}^{*} \langle \boldsymbol{\gamma}_{s} | \boldsymbol{\gamma}_{s'} \rangle^{2} - \\ &- V \sum_{\sigma} w_{\sigma}^{*} \langle \boldsymbol{\gamma}_{s} | \boldsymbol{\gamma}_{\sigma} \rangle^{2} < 0, \end{split}$$

поскольку все $w_s^* > 0$ и $\langle \gamma_s | \gamma_s \rangle > 0$. Аналогично $\langle \gamma_\sigma | L \gamma_\sigma \rangle < 0$. Поэтому L отрицательно определена в подпространстве, порожденном векторами $\gamma_{s,\sigma}$. Отсюда следует, что N^* — асимптотически устойчивая (по линейному приближению) точка равновесия в многограннике реакции (напомним, что многогранник реакции — пересечение плоскости, параллельной линейной оболочке $\gamma_{s,\sigma}$, с множеством неотрицательных векторов). Поскольку собственные числа действительны (L самосопряжена!), невозможны и затухающие колебания, N^* — устойчивый узел. Во всем пространстве составов L отрицательно полуопределена — имеет и нулевые собственные числа. Соответствующие нулевым числам собственные векторы есть векторы, ортогональные всем $\gamma_{s,\sigma}$, так как

$$\langle x | Lx \rangle = - S \sum_{s} w_{s}^{*} \langle \gamma_{s} | x \rangle^{2} - V \sum_{\sigma} w_{\sigma}^{*} \langle \gamma_{\sigma} | x \rangle^{2} \leqslant 0,$$

а равенство нулю достигается тогда и только тогда, когда $\langle \gamma_s | x > = 0$ и $\langle \gamma_\sigma | x \rangle = 0$ для всех s, σ .

Мы доказали, что любая положительная точка детального равновесия N^* асимптотически устойчива в многограннике D (даже является «узлом»), а в асимптотически устойчивой точке равновесия, построенной выше диссипативной функции G, достигается минимум свободной эпергии, и точка минимума единствениа. Отсюда получаем, что N^* —точка минимума G и единственная положительная точка детального равновесия в D.

Аналогичные рассуждения можно провести и для реакций при постоянном давлении. Следует только ввести новое скалярное произведение (предполагается, что газ идеальный — $PV = N_{\text{общ}}^{\text{r}}RT$):

$$\langle N, N' \rangle_{P} = \langle N \mid N' \rangle_{V} - \left(\sum_{i} N_{i}^{r} \right) \left(\sum_{i} N_{i}^{r} \right) / \left(\sum_{i} N_{i}^{*r} \right), \tag{2.11}$$

а формулы (2.109) останутся без изменения, следует только вставить в них $\langle | \rangle_p$ вместо $\langle | \rangle_v$. Для реакции каталитической изомеризации

$$\begin{split} \langle N | N' \rangle_{\mathrm{P}} &= \frac{N_{\mathrm{A}} N_{\mathrm{A}}'}{N_{\mathrm{A}}^{*}} + \frac{N_{\mathrm{B}} N_{\mathrm{B}}'}{N_{\mathrm{B}}^{*}} + \frac{N_{\mathrm{Z}} N_{\mathrm{Z}}'}{N_{\mathrm{Z}}^{*}} \frac{N_{\mathrm{AZ}} N_{\mathrm{AZ}}'}{N_{\mathrm{AZ}}^{*}} + \\ &+ \frac{N_{\mathrm{BZ}} N_{\mathrm{BZ}}'}{N_{\mathrm{BZ}}^{*}} - \frac{(N_{\mathrm{A}} + N_{\mathrm{B}}) (N_{\mathrm{A}}' + N_{\mathrm{B}}')}{N_{\mathrm{A}}^{*} + N_{\mathrm{B}}'} \end{split}$$

формулу для скалярного произведения $\langle i \rangle_{P}$ (2.110) можно переписать в виде

$$\langle N | N' \rangle_{\text{P}} = \langle N | N' \rangle_{V} - \frac{N_{\text{offin}}^{\text{r}} N_{\text{offin}}^{\text{r'}}}{N_{\text{offin}}^{\text{r*}}},$$
 (2.111)

где $N_{\rm oбщ}^{\rm r},\,N_{\rm oбщ}^{\rm r'},\,N_{\rm oбщ}^{\rm r*}$ — число молей вещества в газовой фазе для первого, второго и равновесного состояний соответственно.

В отличие от $\langle | \rangle$ скалярное произведение $\langle | \rangle_{\rm P}$ вырождено: $\langle N^* | N^* \rangle = 0$, но N^* —единственное направление с этим свойством: в плоскости многогранника $D \langle | \rangle_{\rm P}$ положительно определено. Поэтому выводы о единственности в D и асимптотической устойчивости положительной точки детального равновесия справедливы и для систем с постоянным давлением.

Итак, в предположении закона действия масс/действующих поверхностей из существования хотя бы одной точки детального равновесия N^* получаем:

1) в каждом многограннике реакции существует единственная и асимптотически устойчивая положительная точка детального равновесия;

2) положительная точка детального равновесия — устойчивый узел, затухающие колебания вблизи нее невозможны;

3) существует выпуклая функция G, строго выпуклая в каждом многограннике реакции и обладающая следующим свойством: производная G в силу системы дифференциальных уравнений химической кинетики есть

$$\frac{dG}{dt} = -S \sum_{s} w_{s} \ln \left(\frac{w_{s}^{+}}{w_{s}^{-}} \right) - V \sum_{\sigma} w_{\sigma} \ln \left(\frac{w_{\sigma}^{+}}{w_{\sigma}^{-}} \right) \leqslant 0,$$

причем равенство нулю достигается только в точках детального равновесия;

4) в каждом многограннике реакции положительная точка детального равновесия есть точка минимума G; 5) существует скалярное произведение $\langle | \rangle$, певырожденное и положительно определенное в плоскости многогранника реакции (подпространстве, порожденном векторами γ_s), с использованием которого можно записать линейное приближение в виде

$$w_{s,\sigma} = -w_{s,\sigma}^* \langle \gamma_{s,\sigma} | N - N^* \rangle, \qquad (2.112)$$

$$\frac{dN}{dt} = -S \sum_{s} w_s^* \gamma_s \langle \gamma_s | N - N^* \rangle - V \sum_{s} w_\sigma^* \gamma_\sigma \langle \gamma_\sigma | N - N^* \rangle,$$

где $w_{s,\sigma}^* = w_{s,\sigma}^+(c^*) = w_{s,\sigma}^-(c^*)$. Функции $\langle N-N^* \mid N-N^* \rangle$ есть квадратичный член в разложении G в ряд Тейлора вблизи точки равновесия.

Для реакций при постоянном объеме

$$G = G_{\rm V} = \sum_{i=1}^{n} N_i \left(\ln \frac{N_i}{N_i^*} - 1 \right);$$
 (2.113)

$$\langle N | N' \rangle = \langle N | N' \rangle_{V} = \sum (N_{i} N'_{i}) / N_{i}^{*}.$$
 (2.114)

Для реакций при постоянном давлении

$$G = G_{P} = \sum_{i} N_{i}^{r} \ln \left(\frac{c_{i}^{r}}{c_{i}^{r*}} \right) + \sum_{i} N_{i}^{u} \left(\ln \frac{N_{i}^{u}}{N_{i}^{n*}} - 1 \right) =$$

$$= \sum_{i} N_{i}^{r} \left[\ln \left(\frac{N_{i}^{r}}{N_{i}^{r*}} \right) - \ln \left(\frac{\sum_{i} N_{i}^{r}}{\sum_{i} N_{i}^{n*}} \right) \right] + \sum_{i} N_{i}^{u} \left(\ln \frac{N_{i}^{u}}{N_{i}^{n*}} - 1 \right) =$$

$$= \sum_{i} N_{i}^{r} \left[\ln \frac{N_{i}^{r}}{N_{i}^{r*}} - \ln \frac{N_{obut}^{r}}{N_{obut}^{r*}} \right] + \sum_{i} N_{i}^{u} \left(\ln \frac{N_{i}^{u}}{N_{i}^{n*}} - 1 \right),$$
(2.115)

где $N_{
m oбщ}^{
m r}$ — число молей вещества в газовой фазе;

$$\langle N | N' \rangle = \langle N | N' \rangle_{P} = \sum_{i=1}^{n} (N_{i}N'_{i})/N_{i}^{*} - \left(\sum_{i} N_{i}^{r}\right) \left(\sum_{i} N_{i}^{r}\right) / \left(\sum_{i} N_{i}^{r*}\right) = \sum_{i=1}^{n} (N_{i}N'_{i})/N_{i}^{*} - \left(N_{ofm}^{r}N_{ofm}^{r'}\right) / N_{ofm}^{r*}.$$

$$(2.116)$$

Если не существует граничных точек детального равновесия, т. е. таких N, что пекоторое $N_i=0$, а $w_{s,\sigma}^+(c^*)=w_{s,\sigma}^-(c^*)$, то в любом мпогограннике реакции из любых начальных условий решение уравнений кинетики стремит-

ся к едипственной положительной точке детального равновесия N^* , при $t \to \infty$.

В течение некоторого времени упускалась из виду возможность появления граничных точек равновесия. На эту возможность обратил внимание А. И. Вольперт (1973), указавший следующую проблему: может ли система из положительных начальных условий прийти к граничной точке равновесия (иметь эту точку ω-предельной)?

Граничные точки редко, но все же встречаются.

Например, рассмотрим систему трех веществ A_1 , A_2 , A_3 и реакций $A_1+A_2=2A_3$; $A_1+A_3=2A_2$; $A_2\rightleftharpoons A_3$. В этой системе точка $(N_1,\ 0,\ 0)$ является точкой детального равновесия: очевидно, что если $N_2=N_3=0$, то ни одна из реакций не идет — $w_1^+=w_1^-=w_2^+=w_2^-=w_3^+=w_3^-=0$.

Недавно А. Н. Горбаню удалось показать, что и при наличии граничных точек равновесия из любых положительных начальных условий решение уравнений кинетики стремится при $t\to\infty$ к положительной точке детального равновесия, существование которой предполагается принципом детального равновесия. Вообще, если есть положительная точка детального равновесия, а начальные условия также положительны (все $N_i > 0$), то ни для одного вещества N_i не обращается в 0 во время реакции и не стремится к нулю при $t\to\infty$.

3.3. Термодинамические ограничения на нестационарное кинетическое поведение

В предыдущем пункте введены функции Ляпунова для уравнений химической кинетики — диссипативные функции G. Величина RTG имеет смысл свободной энергии. Так как $G \leqslant 0$ и равенство достигается только в точках детального равновесия, а для построения G достаточно только знать положение равновесия N^* , то существуют ограничения на нестационарное поведение закрытой системы, не зависящие от механизма реакции. Именно если начальный состав $N \neq N^*$, то другой состав N' может реализоваться в ходе реакции только в том случае, когда

а) N' удовлетворяет тем же балансным соотношениям, что н $N-\sum_i a_{ij}N_i'=\sum_i a_{ij}N_i$ для любых j или

6)
$$A^{\top}N' = A^{\top}N$$
, (2.117) $G(N') < G(N)$. (2.118)

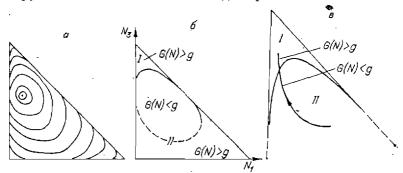
Последнее означает, что функция G — монотонно убывающая вдоль решений уравнений кинетики.

Система может попасть с течением времени из точки N в точку N' только в том случае, когда G(N') < G(N). Но это не единственное ограничение. Рассмотрим вновь систему из трех изомеров (изомеризация бутенов): A_1 , A_2 , A_3 . Зададимся точкой детального равновесия согласно [46]: при 230° С $N_1^* \cong 0.14$; $N_2^* \cong 0.32$, $N_3^* = 0.54$ (припято нормировочное условие $N_1 + N_2 + N_3 = 1$; $N_1 + N_2 + N_3 = \mathrm{const} - \mathrm{sакон}$ сохранения). В этом случае

$$\begin{split} G &= N_1 (\ln N_1/0,14-1) + N_2 (\ln N_2/0,32-1) + \\ &+ N_3 (\ln N_3/0,54-1) = N_1 \ln N_1/0,14 + N_2 \ln N_2/0,32 + \\ &+ N_3 \ln N_3/0,54-1. \end{split}$$

Линия уровня G (их уравнения есть $G(N)={\rm const}$) в треугольнике $N_1+N_2+N_3=1$ изображены на рис. 2.10,a. При $g>{\rm min}\,G(N)$ на границе D линия G(N)=g перестает быть замкнутой кривой, а при $g>{\rm min}\,G(N)$ линия уровня

G(N)=g распадается на несколько отрезков кривой. Каждый из этих отрезков разбивает треугольник на две части — в одной из них G(N)>g, а в другой есть точки, где G(N)< g, по могут быть также и такие точки, где G(N)>g (рис. 2.10, G(N)=g). Из второй области (рис. 2.10, G(N)=g) попасть в первую в ходе реакции не удастся, даже если в начальный момент G(N)>g. Это связано с невозможностью для решения уравнений кинетики пересечь кривую G(N) «изнутри», переходя из области G(N)=g0. При этом нарушилась бы монотонность G(N)=g1. При этом нарушилась бы монотонность G(N)=g2.



Puc. 2.10. Термодинамические ограничения на динамику химической реакции.

a — линии уровня функции C в системе трех изомеров; b — несвизное множество уровня; b — невозможность перехода связной компоненты множества уровня.

Нетрудно видеть, что в вершине мпогогранника реакции G достигает локально максимального значения (это следствие строгой выпуклости G и того, что точка ее минимума положительна). Поэтому вблизи каждой вершины, а также вблизи некоторых граней можно с помощью функции G сконструировать область, «недоступную извне». Разберем отдельно случай одной вершины, а потом отдельно более громоздкую общую ситуацию.

Пусть N^0 — вершина многогранника реакции. Обозначим выходящие из нее ребра d_1, \ldots, d_n . На каждом ребре G — строго выпуклая функция, поэтому у нее существует единственная точка минимума на d_i . Обозначим соответствующее минимальное значение G через M_i :

$$M_i = \min_{N \in d_i} G(N). \tag{2.119}$$

Наибольшее число из M_i обозначим $\varepsilon(N^0)$:

$$\varepsilon(N^0) = \max_{1 \le i \le K} M_i. \tag{2.120}$$

Связная компонента («кусок») поверхности уровня G(N) = $= arepsilon (N^0)$ отделяет внутри D область недоступности вбливи $\mathit{N}^{\scriptscriptstyle 0}$. Но необходимо задать эту область перавенствами одного неравенства $G(N) \geqslant \varepsilon(N^0)$ может быть педостаточно, так как новерхность $G\left(N
ight)=arepsilon\left(N^{0}
ight)$ обычно состоит из нескольких компонент («кусков»), а нам необходимо описать область вблизи $N^{\scriptscriptstyle 0}$, отделяемую одной компонентой. Поэтому поступим следующим образом. Обозначим множество всех вершин D, исключая N^0 , через N^0 . $arepsilon(N^0)$ — максимальное значение минимумов функций G на выходящих из N^0 ребрах D, на каждом из d_i $(i=1,\ldots,\kappa)$ существует хотя бы одна точка (но не более двух), в котопой $G(N) = \varepsilon(N^0)$. Возьмем на каждом d_i ту из этих точек, которая расположена ближе к N^0 , и обозначим ее e_i (если такая точка одна, то она и будет e_i). Следующий шаг — построение выпуклой оболочки (conv от convex выпуклый) множества, состоящего из e_i и всех вершин D, не совпадающих с N^0 :

$$\operatorname{conv}(\overline{N}^{0} \cup \{e_{i}, \ldots, e_{n}\}). \tag{2.121}$$

Построение выпуклой оболочки состоит в задании ее системой линейных перавенств (это типичная задача в липейном

программировании — см., например, [45]). В простейших случаях построить выпуклую оболочку можно и непосредственно, «в лоб». Можно описать выпуклую оболочку и параметрически, а не системой неравенств. Так, для системы точек x_1, x_2, \ldots, x_q их выпуклая оболочка состоит из линейных комбинаций $\lambda_1 x_1 + \ldots + \lambda_q x_q$, где $\lambda_1, \ldots, \lambda_q$ — неотрицательные числа, сумма которых равпа 1:

$$\operatorname{conv} \{x_1, \ldots, x_q\} = \{\lambda_1 x_1 + \ldots + \lambda_q x_q / \lambda_i \geqslant 0 \ (i = 1, \ldots, q), \lambda_1 + \ldots + \lambda_q = 1\}.$$

Однако для наших целей необходимо задать выпуклую оболочку (2.121) системой неравенств. Пусть эти неравенства есть

$$l_j(N) \geqslant r_j, \quad j = 1, \dots, q,$$
 (2.122)

где l_i — линейные функции; r_i — некоторые константы.

«Область недоступпости» $V(N^0)$ вблизи вершины N^0 задается так: N лежит в $V(N^0)$ тогда и только тогда, когда $G(N) > \varepsilon(N^0)$ и существует такое j ($1 \le j \le q$), что $l_j(N) < r_j$:

$$V\left(N^{0}\right) = \{N \in D \mid G\left(N\right) > \varepsilon\left(N^{0}\right) \text{ и } l_{j}\left(N\right) < r_{j} \text{ хотя бы }$$
 для одного $j\left(1 \leqslant j \leqslant q\right)\}.$ (2.123)

Проиллюстрируем сказанное на примере системы из трех примеров (изомеризация бутенов). Выберем для анализа ту вершину N^0 , для которой вся масса системы сосредоточена в $A_3-N_4=N_2=0$, $N_3=1$. Входящие ребра соответствуют двум возможностям: $N_4+N_3=1$, $N_2=0$ (рис. 2.11, a, гипотенуза) и $N_2+N_3=1$, $N_4=0$ (см. рис. 2.11, a, вертикальный катет). Обозначим их d_4 и d_2 соответственно. Минимум G на d_4 достигается в той точке, где $N_1/N_3=N_4^*/N_3^*$, т. е. при $N_1\cong 0,21$, $N_2\cong 0,79$, и равен

$$M_1 \approx 0.21 \ln 1.47 + 0.79 \ln 1.47 - 1 = \ln 1.47 - 1.$$

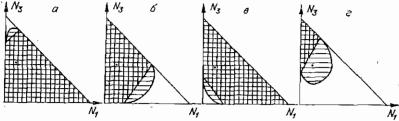


Рис. 2.11. Построение области недоступности в системе трех изомеров.