

ЛОКАЛИЗАЦИЯ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ ОТКРЫТЫХ СИСТЕМ

6.1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОЦЕНКИ

В предыдущих главах изучались закрытые системы с равновесным окружением. Для них удается построить термодинамические функции Ляпунова — см. гл. 2. Вдали от фазовых переходов метастабильных состояний нет, термодинамические функции Ляпунова выпуклы, и при данных значениях балансов существует единственная положительная точка равновесия. Не будем касаться здесь интересного вопроса о системах с метастабильными состояниями и невыпуклыми термодинамическими функциями, заметим только, что эти свойства могут рассматриваться как указание на наличие фазового перехода.

Если система обменивается веществом с равновесным окружением, то ситуация принципиально не меняется — снова можно построить термодинамические функции Ляпунова и т. п. Не будем останавливаться на этом малоинтересном случае. Динамика может качественно измениться, если изучаемая система обменивается веществом или энергией с неравновесным окружением. При этом, естественно, предполагается, что окружение — достаточно большая система, состояние которой на интересующих нас временах практически не изменяется. В противном случае, объединяя изучаемую систему с ее окружением, мы бы получили изолированную систему, стремящуюся к своему равновесию.

Объект нашего внимания в этой главе — открытые системы, обменивающиеся веществом и энергией с неравновесным окружением, состояние которого предполагается постоянным. Предполагается поэтапное согласование кинетики с термодинамикой. Будут рассмотрены как гомогенные, так и гетерогенные реакции при постоянном объеме.

Запишем основные уравнения. Пусть система гомогенна. Используем обозначения гл. 2. Предположим, что задана функция $u(c, T)$ — зависимость плотности внутренней энергии от концентраций и температуры. Изменения состава и энергии со временем подчиняются уравнениям

$$\begin{aligned} \dot{N} &= V \sum_s \gamma_s w_s(c, T) + v_{\text{вх}} c_{\text{вх}} - v_{\text{вых}} c, \\ \dot{U} &= \varphi \cdot (T_{\text{вх}} - T) + v_{\text{вх}} u(c_{\text{вх}}, T_{\text{вх}}) - v_{\text{вых}} u(c, T), \end{aligned} \quad (6.1)$$

где $v_{\text{вх}}$ — объемная скорость входящего потока, $c_{\text{вх}}$ — концентрации на входе, $v_{\text{вых}}$ — объемная скорость выходящего потока, $T_{\text{вх}}$ — температура окружения, φ — коэффициент теплопередачи, $T = T(N, U, V)$ — известная функция.

Уравнения (6.1) записаны в предположении идеального перемешивания, которого будем придерживаться и в дальнейшем. В изотермических условиях можно положить $T = T_{\text{вх}}$ и отбросить последнее уравнение в (6.1).

Согласно записанным уравнениям все вещества с одинаковой скоростью выводятся из системы. Для приложений, однако, важен и тот случай, когда часть веществ не вводится в систему и не выводится из нее. Таковы, в частности, и гетерогенно-каталитические системы. В этом случае существует как минимум две группы веществ с разными свойствами и три группы реакций: реакции внутри первой группы веществ, реакции с участием веществ обеих групп и реакции внутри второй группы. Обозначим вещества первой группы A_1^1, \dots, A_n^1 , второй — A_1^2, \dots, A_r^2 . Естественно полагать, что они образуют разные фазы. Пример тому дают гетерогенно-каталитические реакции на поверхности твердого тела, для них A_i^1 — вещества газовой или жидкой фазы, A_i^2 — поверхностные соединения. Иногда имеет смысл выделение третьей фазы — границы раздела между первыми двумя.

Сохраним все принятые обозначения, помечая величины, относящиеся к первой группе веществ, верхним индексом 1, а ко второй — 2. Запишем

$$\begin{aligned} \dot{N}^1 &= V^1 \sum_s \gamma_s^1 \omega^1(c^1, T) + V^{12} \sum_{\sigma} \gamma_{\sigma 1}^{12} \omega_{\sigma}^{12}(c^1, c^2, T) + v_{\text{вх}} c_{\text{вх}}^1 - v_{\text{вых}} c, \\ \dot{N}^2 &= V^{12} \sum_{\sigma} \gamma_{\sigma 2}^{12} \omega_{\sigma}^{12}(c^1, c^2, T) + V^2 \sum_z \gamma_z^2 \omega_z^2(c^2, T), \\ \dot{U} &= \varphi \cdot (T_{\text{вх}} - T) + v_{\text{вх}} u^1(c_{\text{вх}}^1, T_{\text{вх}}) - v_{\text{вых}} u^1(c, T), \end{aligned} \quad (6.2)$$

где $\begin{pmatrix} \gamma_{\sigma 1}^{12} \\ \gamma_{\sigma 2}^{12} \end{pmatrix}$ — стехиометрический вектор стадии, проходящей с участием веществ обеих групп, $\gamma_{\sigma 1}^{12}$ составлен из стехиометрических коэффициентов веществ первой группы, $\gamma_{\sigma 2}^{12}$ — из стехиометрических коэффициентов второй группы, V^1, V^2, V^{12} — экстенсивные величины, характеризующие «объемы» (возможно, поверхности) первой фазы, второй и области их контакта соответственно, индексы s, σ, z относятся к реакциям в первой фазе, во второй и реакциям с участием веществ обеих фаз соответственно.

Уравнения (6.2) не описывают всех возможных гетерогенных реакций и могут обобщаться различными способами. Они, однако, часто используются в моделировании и мало отличаются от (6.1), что позволяет использовать для их изучения развитую технику.

Частный случай (6.2), соответствующий большим скоростям потока, рассматривается наиболее часто. При этом обычно полагают $c^1 = c_{\text{вх}} = \text{const}$, $T = T_{\text{вх}} = \text{const}$ и записывают отдельно подсистему (6.2) для c^2 :

$$\dot{N}^2 = V^{12} \sum_{\sigma} \gamma_{\sigma 2}^{12} \omega_{\sigma}^{12}(c^1, c^2, T) + V^2 \sum_z \gamma_z^2 \omega_z^2(c^2, T). \quad (6.3)$$

Системы уравнений (6.1)—(6.3) являются основным объектом нашего исследования. В этом разделе решим вопрос: что можно сказать о стационарных состояниях таких систем, используя термодинамические функции Ляпунова? Сейчас уже хорошо известно, что стационарных состояний может быть несколько. С помощью термодинамических оценок не удастся найти, сколько именно, или хотя бы оценить их число. Возможно только указать область, в которой заведомо лежат все стационарные состояния. Эта область ищется из следующих простых соображений. Разобьем слагаемые в правых частях уравнений (6.1), (6.2) на две группы: «термодинамические» — не содержащие скоростей обмена, и «обменные» — включающие их. Термодинамические слагаемые дают отрицательный вклад в производную термодинамической функции Ляпунова, поэтому в стационарной точке вклад обменных слагаемых в производную должен быть положительным. Эти соображения должны быть дополнены анализом балансных соотношений. Для изучения системы (6.1) воспользуемся функцией (2.71): $G = [U - T_{\text{вх}}S(N, U, V)]/RT_{\text{вх}}$. Производная \dot{G} в силу (6.1) есть

$$\begin{aligned} \dot{G} = & -V \sum_s w_s \ln(w_s^+/w_s^-) - \varphi \cdot (T - T_{\text{вх}})^2/(RTT_{\text{вх}}) + \\ & + \sum_i m^i(c, T) (v_{\text{вх}}c_{i\text{вх}} - v_{\text{вых}}c_i) + (T - T_{\text{вх}}) (v_{\text{вх}}u(c_{\text{вх}}, T_{\text{вх}}) - \\ & - v_{\text{вых}}u(c, T))/(RTT_{\text{вх}}). \end{aligned} \quad (6.4)$$

В стационарном состоянии $\dot{G} = 0$, поэтому для любой стационарной точки (c^0, T^0)

$$\begin{aligned} \sum_i m^i(c^0, T^0) (v_{\text{вх}}c_{i\text{вх}} - v_{\text{вых}}c_i^0) + (T^0 - T_{\text{вх}}) (v_{\text{вх}}u(c_{\text{вх}}, T_{\text{вх}}) - \\ - v_{\text{вых}}u(c, T)) \geq 0. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Неравенство (6.5) дает оценку области стационарных состояний системы. В стационарной точке как $\dot{N} = 0$, так и $\dot{U} = 0$, а вклады термодинамических слагаемых и из \dot{N} , и из \dot{U} в \dot{G} отрицательны, поэтому вместо (6.5) можно записать два неравенства:

$$\begin{aligned} \sum_i m^i(c^0, T^0) (v_{\text{вх}}c_{i\text{вх}} - v_{\text{вых}}c_i^0) \geq 0, \\ (T^0 - T_{\text{вх}}) (v_{\text{вх}}u(c_{\text{вх}}, T_{\text{вх}}) - v_{\text{вых}}u(c^0, T^0)) \geq 0. \end{aligned} \quad (6.6.)$$

Второе из этих неравенств означает, что поток энергии, переносимый потоком вещества, и поток, связанный с теплопроводностью, имеют разные знаки. Это очевидно и непосредственно из закона сохранения энергии. Первое неравенство более интересно. Его физический смысл состоит в том, что поток энтропии из окружения в изучаемую систему отрицателен. В стационарном состоянии поток отрицательной энтропии извне должен компенсировать производство энтропии в системе. Если «выключить» реакции — оставить в исходных уравнениях для N только обменные слагаемые, — то правая часть первого неравенства (6.6) будет равна $-(dS/dt)/R$. Действи-

тельно, запишем систему уравнений $\dot{N} = v_{\text{вх}}c_{\text{вх}} - v_{\text{вых}}c$. Вычислим производную $S(N, U, V)$ в силу этой системы:

$$\partial S / \partial N_i = -Rm^i, \quad dS/dt = -R \sum_i m^i(c, T) (v_{\text{вх}}c_{i\text{вх}} - v_{\text{вых}}c_i).$$

Здесь мы воспользовались тем, что в стационарном состоянии $\dot{U} = 0$. Интересно отметить, что полученное выражение для \dot{S} не совпадает с разностью энтропий входящего и выходящего потоков. Это связано с возрастанием энтропии при смешении.

В общем случае как $v_{\text{вх}}$, так и $v_{\text{вых}}$ зависят от c, T . Какой бы эта зависимость ни была, если всюду $v_{\text{вх}} > 0$, то между $c_{\text{вх}}$ и c^0 для любого стационарного состояния c^0 существует связь. Найдем ее, используя балансные соотношения. Для всех балансных соотношений в стационарном состоянии c^0

$$d \left(\sum_j a_j^i c_j^0 \right) / dt = 0, \quad \sum_j a_j^i (v_{\text{вх}}c_{j\text{вх}} - v_{\text{вых}}c_j^0) = 0. \quad (6.7)$$

Если $v_{\text{вх}}, v_{\text{вых}}$ предполагать произвольными, то условие (6.7) выделяет конус, в котором может лежать вектор c^0 . Для каждой точки этого конуса отношение значений любых двух балансов такое же, как и для $c_{\text{вх}}$. По поводу конуса концентраций см. разд. 4.6.

Для каждого $v_{\text{вх}}, c_{\text{вх}}$ и c^0 из соответствующего конуса с помощью (6.7) можно определить $v_{\text{вых}}$. Удобно воспользоваться балансным соотношением со строго положительными коэффициентами $a^j > 0$, например балансом массы:

$$v_{\text{вых}} = v_{\text{вх}} \sum_j a^j c_{j\text{вх}} / \sum_j a^j c_j^0. \quad (6.8)$$

Пусть задано $c_{\text{вх}}$ и тем самым выделен конус концентраций c^0 , удовлетворяющих (6.7). При каждом значении T^0 первое неравенство из (6.6) определяет некоторую область в этом конусе.

Для вычислений удобно ввести функцию $f(c, T)$, производные которой суть $m^i : m^i = \partial f(c, T) / \partial c_i$. Такая функция существует: $f(c, T) = F(N, T, V) / (RTV) = (U - TS) / (RTV)$. Функция f — плотность свободной энергии, деленная на RT . С использованием f первое неравенство (6.6) приобретает вид

$$\sum_i ((v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}}) c_{i\text{вх}} - c_i^0) \partial f(c^0, T^0) / \partial c_i^0 \geq 0. \quad (6.9)$$

Оно имеет простой геометрический смысл. Рассмотрим область концентраций c , в которой $f(c, T^0) \leq f(c^0, T^0)$. Проведем опорную к ней гиперплоскость через точку c^0 . Эта гиперплоскость разбивает множество всех c на два полупространства, в одном из которых

$$\sum_i (c_i - c_i^0) m^i(c^0, T^0) \geq 0, \quad (6.10)$$

а в другом — нет. Неравенство (6.9) означает, что вектор $(v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}})c_{\text{вх}}$ лежит в том полупространстве, где выполнено (6.10).

Заметим, что выпуклость функции $f(c, T)$ не гарантирует, вообще говоря, выпуклость области тех c^0 , для которых справедливо

(6.9). Можно перейти от (6.9) к неравенствам с выпуклыми функциями, если дополнительно положить давление постоянным и использовать не свободную энергию Гельмгольца, а свободную энтальпию — свободную энергию Гиббса. Напомним, что свободная энтальпия $G(N, T, P) = H - TS$. Преимущества при ее использовании возникают в силу следующего обстоятельства: если фиксированы T и P , то изменение всех N_i в одинаковое число раз сводится только к пропорциональному изменению объема, все интенсивные величины сохраняют свои значения, а экстенсивные изменяются пропорционально объему. Отсюда следует, что $G(N, T, P)$ при данных T, P — однородная функция N первой степени: $G(\delta N, T, P) = \delta G(N, T, P)$. Используя равенство $\mu_x^i = \partial G(N, T, P) / \partial N_i$, получаем

$$G = \sum_i N_i \partial G / \partial N_i = \sum_i N_i \mu_x^i. \quad (6.11)$$

Отсюда еще одна форма записи первого неравенства из (6.6):

$$v_{\text{вх}} \sum_i \mu_x^i c_{i\text{вх}} - v_{\text{вых}} G(N, T, P) / V \geq 0. \quad (6.12)$$

Здесь величины G, N, T, P, V, μ_x^i относятся к состоянию системы. Первое слагаемое — скорость притока свободной энтальпии в систему за вычетом потерь на смешение. Само неравенство означает, что этот приток превосходит количество свободной энтальпии, уносимое потоком вещества — часть тратится на химические реакции.

Запишем явный вид неравенств для химически идеальных систем. В этом случае $m^i = \ln c_i + m_0^i(T)$ и

$$\sum_i (\ln c_i^0 + m_0^i(T^0)) (v_{\text{вх}} c_{i\text{вх}} - v_{\text{вых}} c_i^0) \geq 0. \quad (6.13)$$

При фиксированных $T^0, c_{\text{вх}}, v_{\text{вх}}, v_{\text{вых}}$ правая часть (6.13) — вогнутая функция, так как матрица вторых производных диагональна с отрицательными элементами по диагонали:

$$d^2 [(\ln c_i + m_0^i(T)) (v_{\text{вх}} c_{i\text{вх}} - v_{\text{вых}} c_i)] / dc_i^2 = -v_{\text{вх}} c_{i\text{вх}} / c_i^2 - v_{\text{вых}} / c_i.$$

Для данных $T^0, c_{\text{вх}}, v_{\text{вх}}, v_{\text{вых}}$ неравенство (6.13) задает выпуклую область возможных значений c^0 . Этой области принадлежит точка детального равновесия c^* , удовлетворяющая балансным соотношениям (6.7):

$$\sum_j a_i^j (v_{\text{вх}} c_{j\text{вх}} - v_{\text{вых}} c_j^*) = 0. \quad (6.14)$$

Действительно, вектор с компонентами $m^i(c^*, T^0)$ ортогонален всем векторам γ , для которых $\sum_j a_i^j \gamma_j = 0$. Согласно (6.14), скалярное произведение вектора $m^i(c^*, T^0)$ на вектор с компонентами $v_{\text{вх}} c_{i\text{вх}} - v_{\text{вых}} c_i^*$ равно нулю, и точка c^* лежит на границе области, задаваемой неравенством (6.13). Проведем через c^* опорную к этой об-

ласти гиперплоскость. Она задается уравнением

$$\sum_i (c_i - c_i^*) [v_{\text{вх}} c_{i\text{вх}} / c_i^* - v_{\text{вых}} (\ln c_i^* + m_0^i(T^0) + 1)] = 0. \quad (6.15)$$

Все точки, удовлетворяющие (6.13), лежат по одну сторону от опорной гиперплоскости — это следствие выпуклости.

Таким образом, при данных T^0 , $c_{\text{вх}}$, $v_{\text{вх}}$, $v_{\text{вых}}$ стационарные значения концентраций c_i^0 должны удовлетворять линейному неравенству

$$\sum_i (c_i^0 - c_i^*) [v_{\text{вх}} c_{i\text{вх}} / c_i^* - v_{\text{вых}} (\ln c_i^* + m_0^i(T^0) + 1)] \geq 0, \quad (6.16)$$

где c_i^* — положительные равновесные концентрации, соответствующие балансным соотношениям (6.14).

Можно интерпретировать (6.16) так: в реакторе идеального смешения стационарное состояние должно лежать по ту же сторону от равновесия, что и входящий состав. Стационарный обход равновесия в таком реакторе невозможен. Роль входящего состава здесь играет вектор $(v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}})c_{\text{вх}}$. Он также принадлежит границе области, задаваемой неравенством (6.13), для него $v_{\text{вх}}c_{i\text{вх}} - v_{\text{вых}}c_i = 0$ при всех i . Можно выписать аналог (6.16), найдя опорную гиперплоскость в точке $(v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}})c_{\text{вх}}$. Эта гиперплоскость задается уравнением

$$\sum_i (c_i - (v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}})c_{i\text{вх}}) (\ln c_{i\text{вх}}v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}} - m_0^i(T_0)) = 0. \quad (6.17)$$

Для любого стационарного состояния c^0 выполнено линейное неравенство

$$\sum_i (c_i^0 - (v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}})c_{i\text{вх}}) (\ln (c_{i\text{вх}}v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}}) - m_0^i(T^0)) \leq 0. \quad (6.18)$$

Его можно интерпретировать так: стационарное состояние гомогенного реактора идеального смешения лежит по ту же сторону от входящего состава, что и равновесие.

Подчеркнем, что предлагаемые интерпретации неравенств (6.16), (6.18) не являются единственно возможными. Безусловно ясно одно: при данных $v_{\text{вх}}$, $v_{\text{вых}}$, T^0 стационарное состояние гомогенного реактора идеального смешения принадлежит множеству, задаваемому неравенством (6.6). Его частный случай (6.13) для химически идеальных систем определяет выпуклое множество. В нем есть вектор равновесных концентраций c^* и вектор $(v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}})c_{\text{вх}}$. Эти векторы лежат на границе множества — для них неравенство (6.6) обращается в равенство. Стационарное состояние лежит вблизи c^0 при больших скоростях химических реакций и вблизи $(v_{\text{вх}}/v_{\text{вых}})c_{\text{вх}}$ — при больших скоростях потока.

Отметим здесь еще одно обстоятельство, обнаруженное Т. А. Акрамовым и Г. С. Яблонским: при заданных функциях $w_i(c, T)$ и достаточно больших скоростях потока стационарное состояние гомогенного реактора идеального смешения единственно и устойчиво:

«очень далеко» от равновесия гомогенная система с идеальным перемешиванием ведет себя так же, как и вблизи него.

Перейдем к анализу стационарных состояний гетерогенного реактора идеального смешения, используя уравнения (6.2). Для них можно записать

$$\sum_i m^{1i}(c^0, T^0)(v_{\text{вх}}c_{i\text{вх}}^1 - v_{\text{вых}}c_i^{01}) \geq 0. \quad (6.19)$$

где $m^{1i}(c^0, T^0)$ — безразмерные псевдопотенциалы веществ первой фазы, взятые в точке c^0, T^0 — стационарном состоянии. Неравенство (6.19), как и аналогичные неравенства для гомогенной системы, означает, что поток энтропии из окружения в систему отрицателен. Концентрации веществ второй фазы могут входить в (6.19) только через зависимость от них $m^{1i}(c, T)$. Существование такой зависимости — ситуация, вероятно, крайне редкая.

Соотношение балансов во входящем потоке и стационарном состоянии описывается аналогично (6.7):

$$\sum_j a_i^{1j}(v_{\text{вх}}c_{j\text{вх}}^1 - v_{\text{вых}}c_j^{01}) = 0, \quad (6.20)$$

где a_i^{1j} — коэффициенты балансных соотношений, стоящие при N_j^1 , c^{01} — вектор стационарных концентраций первой фазы.

Здесь, однако, есть и отличие от гомогенных систем. Соотношения (6.7) задают значения балансов в стационарном состоянии:

$$b_i^0 = \sum_j a_i^j c_j^0 = \frac{v_{\text{вх}}}{v_{\text{вых}}} \sum_j a_i^j c_{j\text{вх}} = \frac{v_{\text{вх}}}{v_{\text{вых}}} b_{i\text{вх}}.$$

Соотношения (6.20) содержат только балансные коэффициенты веществ первой фазы и уже не имеют столь простого смысла, так как фазы обмениваются веществом и в балансных соотношениях для закрытой системы суммируются количества веществ из разных фаз с соответствующими коэффициентами.

Граница множества концентраций, заданного неравенствами (6.19), содержит равновесную точку c^{1*} , которая определяется из балансных соотношений (6.20) и условий химического равновесия. Заметим, что ни в неравенство (6.19), ни в уравнение (6.20), ни в условие равновесности состава концентрации веществ второй группы не входят. Все вычисления можно проводить так, как будто $V^2 = V^{12} = 0$ — второй фазы нет. Хорошо известно, что при равновесии фаз состава каждой из них является равновесным. Частным случаем этого является свойство гетерогенно-каталитических реакций, выражаемое популярной фразой: «катализ не сдвигает равновесия». Как видим, не только равновесие, но и термодинамические оценки стационарных состояний не сдвигаются катализом и, шире, взаимодействием фаз. В частности, для химически идеальных систем в стационарном состоянии реактора идеального смешения состав той фазы, поток которой идет через реактор, не может перейти равновесие — для него можно записать неравенство вида (6.16).

На первый взгляд кажется несколько странным, что состав той фазы, которая все время находится в реакторе, не вводится в него и не выводится, не удается оценить аналогичным способом. Создается впечатление, что возможные изменения этого состава более произвольны, по крайней мере с точки зрения термодинамики. Действительно, если неизвестен механизм обмена — список элементарных стадий с участием веществ обеих групп, то с помощью термодинамики трудно дать оценку возможных стационарных значений c^2 .

6.2. ОЦЕНКИ, ОСНОВАННЫЕ НА МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ

Пусть заданы термодинамические функции системы и, кроме того, известен механизм реакции — список элементарных стадий. В этом случае можно дать более точную оценку области стационарных состояний открытой системы. Число их вновь останется неизвестным. Относительно каждой элементарной стадии предполагается, что ее вклад в производную состава dN/dt есть $V\gamma w(c, T)$, γ — стехиометрический вектор, а w — скорость стадии. Знак скорости определяется знаком скалярного произведения стехиометрического вектора на вектор химических потенциалов μ_x : если $(\gamma, \mu_x) = \sum_i \gamma_i \mu_x^i > 0$, то $w < 0$, если же $(\gamma, \mu_x) < 0$, то $w > 0$. Это предположение можно сформулировать так: стадия идет к своему равновесию. Весьма общим способом удовлетворить такому ограничению является кинетический закон (2.43). При очевидных предположениях о невырожденности нулей закон (2.43) эквивалентен совпадению знаков w и $-(\gamma, \mu_x)$.

Итак, термодинамика в предположении постадийного согласования дает возможность указать в каждой точке направления протекания всех элементарных стадий. Особую роль при этом играют поверхности равновесия стадий, задаваемые линейными уравнениями относительно химических потенциалов $(\gamma, \mu_x) = 0$.

Рассмотрим вначале систему уравнений (6.3). Пусть вектор c^1 и температура T фиксированы. Для каждого σ

$$\begin{aligned} w_\sigma^{12}(c^1, c^2, T) &> 0, \text{ если } (\gamma_{\sigma 1}^{12}, \mu_{x1}) + (\gamma_{\sigma 2}^{12}, \mu_{x2}) < 0; \\ w_\sigma^{12}(c^1, c^2, T) &< 0, \text{ если } (\gamma_{\sigma 1}^{12}, \mu_{x1}) + (\gamma_{\sigma 2}^{12}, \mu_{x2}) > 0, \end{aligned} \quad (6.21)$$

где μ_{x1} , μ_{x2} — векторы химических потенциалов веществ первой и второй групп соответственно. Предполагаем, что μ_{x1} можно рассматривать как функцию c^1 , T , поэтому при заданных c^1 , T скалярное произведение $(\gamma_{\sigma 1}^{12}, \mu_{x1})$ — постоянная величина. Обозначим ее δ_σ .

Аналогично (6.21) определяются знаки скоростей $w_z^2(c^2, T)$. Именно: для каждого z

$$\begin{aligned} w_z^2(c^2, T) &> 0, \text{ если } (\gamma_z^2, \mu_{x2}) < 0; \\ w_z^2(c^2, T) &< 0, \text{ если } (\gamma_z^2, \mu_{x2}) > 0. \end{aligned} \quad (6.22)$$

Правая часть уравнений (6.3) — сумма с неотрицательными коэффициентами векторов $\gamma_{\sigma 2}^{12} \text{sign } w_{\sigma}^{12}$, $\gamma_z^2 \text{sign } w_z^2$ при всех σ, z . Функция $\text{sign } w = 1$, если $w > 0$; $= -1$, если $w < 0$; $= 0$, если $w = 0$, поэтому коэффициент в (6.3) при $\gamma \text{sign } w$ можно считать строго положительным, когда $w = 0$. Таким образом, правую часть (6.3) всегда можно представить как сумму с положительными коэффициентами векторов $\gamma_{\sigma 2}^{12} \text{sign } w_{\sigma}^{12}$, $\gamma_z^2 \text{sign } w_z^2$.

Если c^{02} — стационарная точка (6.3), то существует такой набор положительных чисел $\lambda_{\sigma} > 0$, $\lambda_z > 0$, что в этой точке

$$\sum_{\sigma} \lambda_{\sigma} \gamma_{\sigma 2}^{12} \text{sign } w_{\sigma}^{12} + \sum_z \lambda_z \gamma_z^2 \text{sign } w_z^2 = 0. \quad (6.23)$$

Это утверждение допускает обращение: если для данной точки c^{02} найдутся такие положительные числа λ_{σ} , λ_z , что выполнено равенство (6.23), то существуют такие согласованные с термодинамикой функции w_{σ} , w_z , для которых c^{02} — стационарное состояние. Для кинетического закона действия масс, например, стационарность c^{02} может быть получена при соответствующем изменении констант скорости, не затрагивающем констант равновесия.

В равенство (6.23) входят только знаки функций w . Их можно определить, зная стехиометрические векторы и химические потенциалы — см. (6.21), (6.22). Наиболее просто это можно сделать, выбрав в качестве основных координат не концентрации c^2 , а химические потенциалы μ_{x2} . При фиксированных c^1 , T пространство химических потенциалов разбивается набором гиперплоскостей (6.21), (6.22) на множества, в которых скорости стадий имеют постоянный знак. Этих множеств конечное число, они задаются конечными системами линейных неравенств и уравнений вида

$$\delta_{\sigma} + (\gamma_{\sigma 2}^{12}, \mu_{x2}) \geq 0, \quad (\gamma_z^2, \mu_{x2}) \geq 0. \quad (6.24)$$

Для каждой расстановки знаков в (6.24) можно решить вопрос: существует ли такой набор положительных чисел λ_{σ} , λ_z , что при этой расстановке знаков справедливо (6.23)? Если существует, то любая точка множества, определяемого неравенствами и уравнениями (6.24), может быть стационарным состоянием, если же нет, то никакая точка этого множества не может быть стационарной.

Назовем *сигнатурой* такой набор чисел ε_{σ} , ε_z , что для любых σ, z будет ε_{σ} , $\varepsilon_z = 1, -1$ или 0 . С каждой сигнатурой ε связано множество тех μ_{x2} , для которых при всех σ, z

$$\text{sign}(\delta_{\sigma} + (\gamma_{\sigma 2}^{12}, \mu_{x2})) = -\varepsilon_{\sigma}, \quad \text{sign}(\gamma_z^2, \mu_{x2}) = -\varepsilon_z. \quad (6.25)$$

Обозначим это множество M_{ε} .

Для каждой сигнатуры ε можно выяснить, существуют ли такие положительные числа λ_{σ} , λ_z , что

$$\sum_{\sigma} \lambda_{\sigma} \gamma_{\sigma 2}^{12} \varepsilon_{\sigma} + \sum_z \lambda_z \gamma_z^2 \varepsilon_z = 0. \quad (6.26)$$

Обозначим \mathcal{E} множество ε , для которых существуют такие наборы положительных чисел λ_{σ} , λ_z .

Множество всех возможных значений химических потенциалов μ_{x2} в стационарных точках есть

$$M^0 = \bigcup_{\varepsilon \in \mathcal{E}} M_\varepsilon. \quad (6.27)$$

Операции, необходимые для построения M^0 , т. е. описания его с помощью уравнений и неравенств, не выходят за рамки хорошо известных процедур линейной алгебры и линейного программирования. Множество M^0 может рассматриваться как аналог множества точек равновесия для системы (6.23). Подчеркнем, что оно не всегда выпукло, но является объединением конечного числа выпуклых множеств M_ε .

Если в системе (6.3) существуют балансные соотношения, то для оценки области возможных стационарных состояний при заданных значениях балансов необходимо дополнить неравенства и уравнения, описывающие M . К ним надо добавить соответствующие балансные соотношения. При этом, к сожалению, линейность теряется: неравенства и уравнения, описывающие M^0 , линейны в координатах μ_{x2} , а балансные соотношения — в координатах c^2 .

Перейдем к анализу гомогенного реактора идеального смешения (6.1). Для каждой стадии поверхность равновесия задается уравнением $(\gamma, \mu_x) = 0$, а $\text{sign } w = -\text{sign } (\gamma, \mu_x)$. Пусть фиксированы $v_{\text{вх}}c_{\text{вх}}$, $T_{\text{вх}}$, $v_{\text{вых}}$ и T — рассматриваем только подсистему (6.1) для N . Положим $v_{\text{вх}} = v_{\text{вых}} = v$, это не уменьшит общности, так как в уравнения входит только произведение $v_{\text{вх}}c_{\text{вх}}$. Значение концентраций c^0 может быть стационарным только в том случае, когда найдутся такие числа $\lambda_s > 0$, что в точке $c = c^0$

$$\sum_s \lambda_s \gamma_s \text{sign } w_s + (c_{\text{вх}} - c^0) = 0. \quad (6.28)$$

Множество всех сумм векторов $\gamma_s \text{sign } w_s$ с положительными коэффициентами для каждой точки c^0 образует выпуклый конус. Этот конус зависит от c^0 , но принимает только конечное число значений. Множества тех c^0 , которым соответствуют одинаковые наборы векторов $\gamma_s \text{sign } w_s$, задаются конечными системами уравнений и неравенств вида

$$\sum_{i=1}^n (\gamma_s)_i \mu_x^i = (\gamma_s, \mu_x) \begin{matrix} \geq \\ \leq \end{matrix} 0. \quad (6.29)$$

Эти уравнения и неравенства линейны в координатах μ_x .

Рассмотрим сигнатуры — наборы чисел ε_s , равных 0, 1 или -1 . Каждой сигнатуре ε сопоставляется отсек — множество M_ε , заданное в координатах μ_x линейной системой уравнений и неравенств

$$\text{sign } (\gamma_s, \mu_x) = -\varepsilon_s. \quad (6.30)$$

В отсеке M_ε для всех s имеем $\text{sign } w_s = \varepsilon_s$. Подчеркнем, что не всегда множество M_ε непусто. Для некоторых ε система линейных уравнений и неравенств (6.30) может оказаться несовместной. С каждой сигнатурой ε связано выпуклое множество Q_ε , составленное из всех

сумм векторов $\gamma_s \varepsilon_s$ с положительными коэффициентами: $q \in Q_\varepsilon$ тогда и только тогда, когда найдется такой набор положительных чисел $\lambda_s > 0$, что $q = \sum_s \lambda_s \gamma_s \varepsilon_s$. Множество Q_ε можно описать с помощью линейных уравнений и неравенств. Пусть это сделано для всех таких ε , что $M_\varepsilon \neq \emptyset$. Если точка c^0 принадлежит M_ε , то она может быть стационарной только в том случае, когда $c^0 - c_{\text{вх}} \in Q_\varepsilon$, т. е. вектор $c^0 - c_{\text{вх}}$ удовлетворяет той системе линейных уравнений и неравенств, которая задает Q_ε .

При заданном $c_{\text{вх}}$ для каждого ε рассмотрим множество тех $c \in M_\varepsilon$, для которых $c^0 - c_{\text{вх}} \in Q_\varepsilon$. Это множество можно представить в таком виде: $M_\varepsilon \cap (c_{\text{вх}} + Q_\varepsilon)$. Оно задается двумя системами уравнений и неравенств. Первая система, описывающая M_ε , линейна в координатах μ_x , вторая, выражающая принадлежность $c^0 - c_{\text{вх}}$ множеству Q_ε , — в координатах c . Совокупность всех возможных стационарных состояний есть

$$\bigcup_\varepsilon (M_\varepsilon \cap (c_{\text{вх}} + Q_\varepsilon)). \quad (6.31)$$

Это множество может быть описано конечным набором уравнений и неравенств, часть которых линейна в координатах μ_x , а другая — в координатах c .

Детальный анализ простого примера дан в разд. 6.4.

Гетерогенный реактор идеального смешения (6.2) рассматривается аналогично. Для каждой стадии определяется знак ее скорости по знаку скалярного произведения (γ, μ_x) и исследуется возможность скомпенсировать поток химическими реакциями. Перепишем систему (6.3), упростив обозначения. Объединим в один список все стадии. Изменения состава подчиняются уравнению

$$\dot{N} = \sum_s V_s \gamma_s w_s + J (v_{\text{вх}} c_{\text{вх}} - v_{\text{вых}} c), \quad (6.32)$$

где N — вектор, составленный из количеств веществ обеих фаз, V_s — соответствующий s -й стадии «объем», $V_s > 0$, γ_s — стехиометрический вектор s -й стадии (если в ней участвуют вещества только одной фазы, то компоненты γ_s , соответствующие веществам другой фазы, равны нулю), J — диагональная матрица, элементы которой равны 1 для веществ первой фазы и 0 — для второй.

Пусть заданы T , $c_{\text{вх}}$, $v_{\text{вх}} = v_{\text{вых}} = v$. Вектор концентраций c^0 может быть стационарным для (6.32) только в том случае, когда найдется такой набор чисел $\lambda_s > 0$, что в точке $c = c^0$

$$\sum_s \lambda_s \gamma_s \text{sign } w_s + J (c_{\text{вх}} - c^0) = 0. \quad (6.33)$$

Так же, как и для гомогенного реактора, каждой сигнатуре $\varepsilon = \{\varepsilon_s\}$, $\varepsilon_s = 0, \pm 1$ сопоставляется множество M_ε (6.30) и конус Q_ε , состоящий из векторов q , представимых в виде $q = \sum_s \lambda_s \gamma_s \varepsilon_s$ с коэффициентами $\lambda_s > 0$. Условие

$$J(c - c_{\text{вх}}) \in Q_\varepsilon \quad (6.34)$$

можно представить с помощью конечной системы линейных относительно s уравнений и неравенств. Обозначим K_ε совокупность векторов s , удовлетворяющих (6.34). Множество $M_\varepsilon \cap K_\varepsilon$ можно описать с помощью конечной системы уравнений и неравенств, часть которых линейна в координатах μ_x , а остальные — в координатах s . Совокупность всех возможных стационарных состояний есть

$$\bigcup_{\varepsilon} (M_\varepsilon \cap K_\varepsilon). \quad (6.35)$$

Оценки множества стационарных состояний, полученные в этом и предыдущих разделах, основаны на принципе, который, вспоминая известную басню Крылова, можно назвать *принципом лебедя, рака и щуки* — ЛРЩ-принципом. Именно, мы ищем точки, в которых разные процессы «тянут» в разные стороны — так, что сумма их направляющих векторов с положительными коэффициентами равна нулю. Это условие необходимо для того, чтобы «воз» был «и ныне там» — для стационарности состава.

6.3. ОЦЕНКИ ПРЕДЕЛЬНЫХ МНОЖЕСТВ

Возможное поведение открытой системы при $t \rightarrow \infty$ не исчерпывается стремлением к одному из стационарных состояний. Нередко встречаются устойчивые автоколебания и более сложные предельные режимы. Полученные выше на основе ЛРЩ-принципа оценки множества стационарных состояний необходимо дополнить оценкой возможных ω -предельных множеств.

Точка N^0 называется ω -предельной для решения уравнений кинетики $N(t)$, если существует такая последовательность $t_i \rightarrow \infty$, что $N(t_i) \rightarrow N^0$. Будем называть точку N^0 ω -предельной для системы уравнений кинетики, если она является ω -предельной для какого-нибудь ее решения. Любая стационарная точка и любая точка предельного цикла ω -предельные.

Как видно из определения, движение $N(t)$ возвращается в сколь угодно малую окрестность своей ω -предельной точки N^0 по прошествии сколь угодно большого времени. Несколько ослабив это требование возвращаемости, получим определение неблуждающей точки.

Точка N^0 называется *неблуждающей*, если для любой (сколь угодно малой) окрестности V этой точки и любого (сколь угодно большого) момента времени t_0 найдутся такие точка $N^1 \in V$ и момент времени $t_1 > t_0$, что решение системы уравнений $N(t)$ с начальными условиями $N(0) = N^1$ в момент времени t_1 вновь оказывается в V : $N(t_1) \in V$.

Определения предельных и неблуждающих точек далеко уходят от более привычных неподвижных точек и предельных циклов. Оказывается, однако, что, как правило, неподвижных точек и предельных циклов довольно много и с их помощью можно весьма точно аппроксимировать множество неблуждающих точек. Точнее, если задана система уравнений с C^1 -гладкими правыми частями,

а фазовое пространство компактно, то можно найти такое сколь угодно малое со своими производными возмущение правых частей, что для возмущенной системы множество неподвижных точек конечно, а его объединение с множеством точек предельных циклов плотно в множестве неблуждающих точек. Эта замечательная теорема получена Ч. Пью. Ее доказательство весьма громоздко и занимает более 50-ти страниц журнального текста. В литературе она известна под названиями *лемма Пью*, или *лемма о замыкании*. Несмотря на громоздкое доказательство, смысл леммы Пью довольно прозрачен: по определению сколь угодно близко к каждой неблуждающей точке проходит «почти замкнутая» траектория — траектория точки N^1 ; если слегка подправить векторное поле скоростей, то эта траектория замкнется.

Подчеркнем, что хотя множество неблуждающих точек обычно включает достаточно много предельных циклов, все они могут быть неустойчивыми. В этом случае типичное решение при больших t может перемещаться от одних циклов к другим, совершая в целом довольно сложное движение. Так, в частности, возникают «странные аттракторы».

Может возникнуть вопрос: зачем нужны такие общие и абстрактные понятия, как предельная и неблуждающая точки, и не лучше ли обойтись привычными неподвижными точками (стационарными состояниями) и предельными циклами (автоколебаниями)? В ответ на это заметим, что предельное множество решения представляется естественным, интуитивно очевидным объектом: это то множество, к которому решение стремится при $t \rightarrow \infty$. Случай неподвижной точки выделен тем, что он доступен анализу в большей степени, чем какой-либо другой. Динамика развивается в основном двумя встречными путями: от естественных, но труднодоступных для анализа понятий и, с другой стороны, от простых ситуаций, связанных с неподвижными точками и их бифуркациями.

В этом разделе с помощью термодинамических функций Ляпунова, построены оценки множества неблуждающих точек системы (6.1), и без углубления в детали показано, как оценить ω -предельное множество решения (6.3), основываясь на механизме реакции.

Грубую оценку множества неблуждающих точек для реактора идеального смешения получим из следующих соображений. В разд. 6.1 описаны множества составов, для которых вклады термодинамических и обменных слагаемых в производную термодинамической функции Ляпунова имеют разные знаки. На дополнении к этому множеству производная термодинамической функции Ляпунова неположительна — обменные слагаемые «тянут» в ту же «сторону», что и термодинамические. Пусть G — термодинамическая функция Ляпунова, а g^0 — такое ее значение, что при $G > g^0$ производная G в силу системы отрицательна. Тогда любая положительная неблуждающая точка принадлежит множеству, задаваемому неравенством $G \leq g^0$. Действительно, если при $G > g^0$ выполнено неравенство $\dot{G} < 0$, то, начавшись вблизи точки, где $G > g^0$, решение через достаточно большое время уже не вернется в малую ок-

рестность этой точки, иначе где-нибудь при $G > g^0$ окажется $\dot{G} > 0$ — значение G возрастает.

Рассмотрим изотермический гомогенный реактор идеального смешения. Эволюция состава в нем описывается первой системой из (6.1). Величины $v_{\text{вх}}$, $v_{\text{вых}}$ зависят, вообще говоря, от состава и температуры смеси. Это не мешало нам исследовать стационарные состояния — если положить в неравенствах (6.6) $v_{\text{вх}} = v_{\text{вх}}(c^0, T^0)$, $v_{\text{вых}} = v_{\text{вых}}(c^0, T^0)$, то ситуация принципиально не усложнится. При оценке множества стационарных состояний мы поступили просто: поскольку на стационарность состава не влияют значения скоростей обмена в других состояниях, предполагалось, что $v_{\text{вх}}$, $v_{\text{вых}}$ — какие-то константы. Обобщение на случай переменных скоростей не составляет большого труда. Для оценки множества неблуждающих точек такой подход в общем случае непригоден. Свойство «быть неблуждающей точкой» не является локальным, его нельзя проверить, анализируя только малую окрестность точки. Если скорости $v_{\text{вх}}$, $v_{\text{вых}}$ зависят от состава, то это при поиске неблуждающих точек надо учитывать — нельзя «заморозить» значения скоростей и оценки, полученные при замороженных значениях, переносить на общий случай.

Указанную трудность можно преодолеть, переходя от заданных зависимостей $v_{\text{вх}}(c, T)$, $v_{\text{вых}}(c, T)$ к произвольным функциям с тем же диапазоном значений. Получаемые на этом пути оценки слишком грубы, поэтому мы поступим по-другому, ограничившись далее постоянными $v_{\text{вх}} = v_{\text{вых}}$.

Пусть $v_{\text{вх}} = v_{\text{вых}} = v$. Для любого балансного соотношения

$$\dot{b}_i = d \left(\sum_j a_i^j c_j \right) / dt = (v/V) \sum_j a_i^j (c_{j\text{вх}} - c_j) = (v/V) (b_{i\text{вх}} - b_i);$$

$$b_i(t) = b_{i\text{вх}} + (b_i(0) - b_{i\text{вх}}) \exp(-tv/V). \quad (6.36)$$

Следовательно, для любой неблуждающей точки c и всех i

$$\sum_j a_i^j c_j = \sum_j a_i^j c_{j\text{вх}} = b_{i\text{вх}}. \quad (6.37)$$

Соотношения (6.37) совместно с условиями неотрицательности задают балансный многогранник в пространстве векторов c (см. гл. 4). Обозначим этот многогранник $D(b_{\text{вх}})$. Рассмотрим в $D(b_{\text{вх}})$ множество точек c , удовлетворяющих неравенству (6.6):

$$\sum_i m^i(c, T) (c_{i\text{вх}} - c_i) \geq 0. \quad (6.38)$$

Обозначим совокупность всех таких c через M^0 . Объем и температура изучаемой системы постоянны, поэтому воспользуемся термодинамической функцией Ляпунова $G_{TV} = F/RT = (U - TS)/RT$. В качестве основных переменных используются концентрации, поэтому удобно перейти к функции $f(c, T) = G_{TV}/V$. Неравенство (6.38) удобно представить в виде

$$\sum_i (c_{i\text{вх}} - c_i) \partial f / \partial c_i \geq 0. \quad (6.39)$$

Выше уже отмечалось, что из выпуклости функции f еще, вообще говоря, не следует выпуклости множества M^0 . Можно доказать только более слабое свойство M^0 — его звездность относительно точки $c_{\text{вх}}$. Это означает, что вместе с любой точкой $c \in M^0$ множество M^0 содержит и отрезок прямой $[c_{\text{вх}}, c]$, соединяющий $c_{\text{вх}}$, c . Действительно, неравенство (6.39) означает, что производная f в точке c по направлению вектора $c_{\text{вх}} - c$ неотрицательна. Для выпуклой функции одной переменной $f(x)$ производная $f'(x)$ — неубывающая, и множество решений неравенства $xf'(x) \leq 0$ с каждой своей точкой x содержит отрезок $[0, x]$. Отсюда получаем звездность M^0 (6.38).

Предполагаем, что f — выпуклая функция с и, следовательно, достигает максимума в множестве M_0 на его границе. Если входной состав $c_{\text{вх}}$ положителен, то положительны и все векторы, составляющие M^0 , граница M^0 гладкая и можно воспользоваться методом неопределенных множителей. В точке максимума f на границе M^0

$$\begin{aligned} \partial f / \partial c_i &= \lambda \sum_j (c_{j\text{вх}} - c_j) \partial^2 f / \partial c_i \partial c_j - \lambda \partial f / \partial c_i, \\ \sum_i (c_{i\text{вх}} - c_i) \partial f / \partial c_i &= 0. \end{aligned} \quad (6.40)$$

Умножим правую и левую части первого уравнения (6.40) на $c_{i\text{вх}} - c_i$ и просуммируем по i . Воспользовавшись вторым уравнением, получим

$$\lambda \sum_{i,j} (c_{j\text{вх}} - c_j) (\partial^2 f / \partial c_i \partial c_j) (c_{i\text{вх}} - c_i) = 0. \quad (6.41)$$

Если функция f на $D(b_{\text{вх}})$ строго выпукла во втором приближении, то равенство (6.41) может быть справедливо только в двух случаях: $\lambda = 0$ или $c = c_{\text{вх}}$. Равенство λ нулю влечет равенство нулю всех производных f , что достигается только в точке равновесия. Итак, уравнения (6.40) имеют два положительных решения — точку равновесия c^* и входящий состав $c_{\text{вх}}$. Максимум f на M^0 достигается в $c_{\text{вх}}$, минимум — в c^* .

Малым возмущением все концентрации $c_{i\text{вх}}$ могут быть сделаны положительными, поэтому тот случай, когда $c_{j\text{вх}} = 0$ для некоторых i , не заслуживает здесь отдельного изучения.

Итак, $\max \{f(c, T) | c \in M^0, T = \text{const}\} = f(c_{\text{вх}}, T)$.

Из физических соображений этого и следовало ожидать: плотность свободной энергии в реакторе не может в течение длительного времени быть больше ее плотности во входящем потоке. Если c — неблуждающая точка, то $f(c, T) \leq f(c_{\text{вх}}, T)$. Попытаемся улучшить полученную грубую оценку. Для этого заметим, что движение в $D(b_{\text{вх}})$ вне M^0 происходит по термодинамически допустимым для закрытой системы путям, а в M^0 , вообще говоря, — по произвольным кривым, по крайней мере с точки зрения термодинамики.

Опишем наиболее общий возможный вид траектории $c(t)$, согласованный с принятыми предположениями. Ограничимся сначала траекториями, лежащими в $D(b_{\text{вх}})$. Строго говоря, учет траекторий,

не принадлежащих $D(b_{\text{вх}})$, но приближающихся к нему в силу (6.36), мог бы увеличить множество неблуждающих точек. Этого, однако, не произойдет, как будет показано ниже.

Назовем непрерывную кривую $\psi: [0, \infty) \rightarrow D(b_{\text{вх}})$ допустимым путем для гомогенного реактора идеального смешения (6.1) с $v_{\text{вх}} = v_{\text{вых}} = v$, $T = \text{const}$, если для любого отрезка $[t_1, t_2]$, на котором $\psi(t) \notin M^0$ (6.38), функция $f(\psi(t), T)$ невозрастающая и, кроме того, $\psi(0) \in M^0$.

Поясним это определение. Если $c(t)$ — лежащее в $D(b_{\text{вх}})$ решение (6.1) и ни при каком $t > 0$ значение концентраций $c(t)$ не принадлежит M^0 , то $f(c(t), T)$ — монотонно убывающая функция t . Никакая точка $c \in D(b_{\text{вх}}) \setminus M^0$ не может быть ω -предельной для $c(t)$ в силу этой монотонности, поэтому все ω -предельные точки $c(t)$ лежат в M^0 . Наличие граничных точек равновесия ситуацию не осложняет, так как в силу обменных слагаемых производная f вне M^0 строго отрицательна. Итак, если $c(t)$ не заходит в M^0 , то все ω -предельные точки лежат в M^0 , точнее, на границе M^0 . В этом случае не появляется новых точек, составы из M^0 уже встречались ранее как возможные стационарные состояния. Следовательно, представляет особый интерес только тот случай, когда $c(t)$ заходит в M^0 . Пусть $c(\tau) \in M^0$. Положим $\psi(t) = c(t + \tau)$ ($t > 0$). Полученная функция $\psi(t)$ является допустимым путем. Если отказаться в определении от условия $\psi(0) \in M^0$, то любое решение (6.1) $\psi(t) = c(t)$ окажется допустимым путем. Принадлежность $\psi(0)$ множеству M^0 — аналог начального условия. Основное ограничение: вне M^0 термодинамическая функция Ляпунова должна убывать. На самом множестве M^0 в силу ЛРЩ-принципа направление скорости \dot{c} в балансной плоскости совершенно произвольно, и, следовательно, термодинамика ничего не говорит о возможном движении в M^0 .

Если существует допустимый путь $\psi(t)$, проходящий через данную точку c , то существует и замкнутый допустимый путь, проходящий через нее. Действительно, пусть $\psi(t_0) = c$, $\psi(0) = c^0 \in M^0$. Если $c \in M^0$, то функция $\psi^1(t) \equiv c$ является допустимым путем. Если $c \notin M^0$, то построим замкнутый допустимый путь, проходящий через c , следующим образом. Существует термодинамически допустимый путь, идущий от c к точке равновесия c^* — функция $\varphi: [0, 1] \rightarrow D(b_{\text{вх}})$, $\varphi(0) = c$, $\varphi(1) = c^*$. Множество M^0 звездно и потому линейно связно. Следовательно, существует непрерывный путь в M^0 , соединяющий c^* с c^0 — функция $\varphi^1: [0, 1] \rightarrow M^0$, $\varphi^1(0) = c^*$, $\varphi^1(1) = c^0$. Положим при $0 \leq t \leq t_0 + 2$

$$\psi^1(t) = \begin{cases} \psi(t), & \text{если } 0 \leq t \leq t_0, \\ \varphi(t - t_0), & \text{если } t_0 \leq t \leq t_0 + 1, \\ \varphi^1(t - t_0 - 1), & \text{если } t_0 + 1 \leq t \leq t_0 + 2. \end{cases}$$

Если же $n(t_0 + 2) \leq t \leq (n + 1)(t_0 + 2)$, то продолжим $\psi^1(t)$ по периодичности: $\psi^1(t) = \psi^1(t - n(t_0 + 2))$. Построен замкнутый допустимый путь, проходящий через c .

Если точка c — неблуждающая для системы уравнений кипе-

тики, то в любой ее окрестности проходит допустимый путь: с принадлежит замыканию множества точек допустимых путей.

Таким образом, получаем оценку множества неблуждающих точек как $V(M^0)$, где $V(M^0)$ — множество точек, которые могут быть получены при движении по термодинамически допустимым путям из элементов M^0 .

Следующий результат состоит в том, что $V(M^0) = V(c_{\text{вх}})$, т. е. любая точка M^0 может быть получена из $c_{\text{вх}}$ при движении по термодинамически допустимому пути. Действительно, построим термодинамическое дерево, соответствующее многограннику $D(b_{\text{вх}})$ и функции f . Рассмотрим образ M^0 на этом дереве — M^0/\sim . Из результатов предыдущей главы получаем следующее описание образа $V(M^0)$ на термодинамическом дереве. Пусть y_1, \dots, y_l — точки локального максимума f на M^0/\sim . Тогда $V(M^0)/\sim$ есть объединение множеств $\{y | y_i \geq y\}$ ($i = 1, \dots, l$). Если точка локального максимума единственна — y_0 , то $V(M^0)/\sim$ есть $\{y | y_0 \geq y\}$. Прообраз в M^0 точки локального максимума f на M^0/\sim есть точка локального максимума f на M^0 , а мы уже выяснили, что такая точка единственна: $c_{\text{вх}}$. Таким образом, $M^0 \subset V(c_{\text{вх}})$ и, следовательно, $V(M^0) = V(c_{\text{вх}})$ — каждая неблуждающая точка системы лежит в $V(c_{\text{вх}})$.

Исключим возможность появления новых неблуждающих точек за счет движения при значениях балансов, отличающихся от $b_{\text{вх}}$. Пусть $\delta > 0$. Если вектор балансов b достаточно мало отличается от $b_{\text{вх}}$, то вне δ -окрестности M^0 производная $f < 0$. Отсюда получаем: для любого $\delta > 0$ множество всех неблуждающих точек лежит в $V(M^0 + U_\delta)$, где U_δ — шар радиуса δ , $M^0 + U_\delta$ — δ -окрестность M^0 . Ввиду произвольности δ , замкнутости M^0 и замкнутости отношения термодинамического предпорядка \geq множество неблуждающих точек лежит в $V(M^0) = \bigcap_{\delta > 0} V(M^0 + U_\delta)$.

При указанных условиях, включающих выпуклость f и постоянство v , множество неблуждающих точек лежит в $V(c_{\text{вх}})$. Это означает, что любая неблуждающая точка для открытой системы может быть получена при движении в закрытой системе по термодинамически допустимому пути из начального состава $c_{\text{вх}}$.

Итак, открытой системе мы сопоставили закрытую, выбрали в закрытой системе начальный состав $c_{\text{вх}}$ — входящий состав открытой — и рассмотрели термодинамически допустимые пути, соответствующие данному начальному составу. Оказалось, что составы, которые могут возникнуть в закрытой системе по дороге к равновесию, исходя из начального $c_{\text{вх}}$, совпадают с теми, которые могут быть неблуждающими точками для открытой системы при входящем составе $c_{\text{вх}}$.

В множестве возможных неблуждающих точек открытой системы $V(c_{\text{вх}})$ выделено подмножество M^0 (6.39). На нем движение произвольно в том смысле, что термодинамика не накладывает ограничений на динамику. Сложное движение, совершаемое открытой системой в области $V(c_{\text{вх}})$, можно представить себе «склеенным» из кусков: «произвольное движение в M^0 » + «термодинамически допустимый путь в $V(c_{\text{вх}}) \setminus M^0$ » + ... Движение может и не выходить из

M^0 , но если выходит, то далее является термодинамически допустимым путем закрытой системы, пока вновь не попадет в M^0 . За пределы $V(c_{\text{вх}})$ оно не выходит, $V(c_{\text{вх}})$ — положительно инвариантное множество. Если же движение начинается в $D(b_{\text{вх}}) \setminus V(c_{\text{вх}})$, то со временем оно стремится к $V(c_{\text{вх}})$, где лежат все его ω -предельные точки.

Не будем здесь подробно разбирать случаи гомогенного неизотермического реактора идеального смешения и гетерогенного реактора, отметим только, что это можно сделать аналогично, рассматривая соответствующие функции Ляпунова.

Рассмотрим теперь систему уравнений (6.3). В предыдущем разделе для нее было описано ЛРЩ-множество составов M^0 (6.27), на котором элементарные стадии «тянут» в разные стороны так, что сумма их направляющих векторов $\gamma_s \text{sign } w_s$ с положительными коэффициентами может быть равна нулю. Для каждой стадии в пространстве химических потенциалов существует гиперплоскость, отделяющая область, где скорость стадии $w > 0$, от области, где $w < 0$. На самой гиперплоскости $w = 0$. Мы рассматривали сигнатуры. Сигнатура ε есть отображение множества стадий в множество $\{-1, 0, 1\}$: каждой стадии сопоставляется знак ее скорости. По сигнатуре ε можно построить множество M_ε , в котором все стадии имеют знаки, указанные в сигнатуре. Это множество в пространстве химических потенциалов задается конечной системой линейных неравенств и уравнений. Если в системе существуют балансные соотношения, то представляет интерес не само разбиение пространства химических потенциалов на множества M_ε , а соответствующее разбиение балансного многогранника, который задается конечной системой неравенств и уравнений, линейных уже в координатах c — концентрациях, а не μ_x .

Итак, для каждой сигнатуры ε в каждом балансном многограннике D выделено множество $M_\varepsilon \cap D$, которое, допуская вольность, далее обозначаем также M_ε , так как многогранник D предполагаем фиксированным. Множество M^0 — объединение тех M_ε , для которых сумма с положительными коэффициентами векторов γ_ε может быть равна нулю.

Здесь для каждой скорости стадии w мы различаем три случая: $w > 0$, $w < 0$, $w = 0$. Несколько огрубим рассмотрение, ограничившись двумя вариантами: $w \geq 0$, $w \leq 0$. В соответствии с этим введем двузначные сигнатуры ε , сопоставляющие каждой стадии $+1$ или -1 . Каждой двузначной сигнатуре ε сопоставим замкнутый отсек P_ε , задаваемый неравенствами $\varepsilon w \geq 0$. Отсеки P_ε задаются линейными неравенствами относительно химических потенциалов. Они уже не образуют разбиение пространства химических потенциалов, но образуют покрытие, так как могут иметь непустые пересечения. Множество $P_\varepsilon \cap D$ также будем обозначать P_ε , это не приведет к путанице.

В множестве D существует предпорядок, относительно которого каждое решение (6.3) монотонно. Построим его как транзитивное замыкание следующего отношения: $c \succ_0 c'$, если $c \in P_\varepsilon$, $c' \in P_\varepsilon$ для

некоторой двузначной сигнатуры ε и вектор $c' - c$ может быть получен как линейная комбинация с неотрицательными коэффициентами векторов $\gamma\varepsilon$:

$$c' - c = \sum_{\sigma} \lambda_{\sigma} \gamma_{\sigma}^2 \varepsilon_{\sigma} + \sum_z \lambda_z \gamma_z^2 \varepsilon_z, \quad \lambda_{\sigma}, \lambda_z \geq 0.$$

Полагаем $c \succ c'$, если найдется такое семейство векторов $c^1, \dots, c^l \in D$, что $c = c^1 \succ_0 c^2 \succ_0 \dots \succ_0 c^l = c'$. Если $c(t)$ — решение (6.3) и $t_1 \leq t_2$, то $c(t_1) \succ c(t_2)$.

Отношение \succ — предпорядок в D . Назовем точку $c \in D$ *периодической* относительно этого предпорядка, если найдется такая точка $c' \neq c, c' \in D$, что $c \succ c'$ и $c' \succ c$. Пусть P^0 — замыкание множества таких точек. Любая положительная неблуждающая точка (6.3) принадлежит $P^0 \cup M^0$.

Построение P^0 может оказаться очень громоздкой задачей. Ее вычислительный аспект сложен, и здесь мы уклоняемся от его обсуждения.

Оценка множества составов, которые могут быть получены при движении из данного начального c^0 , дается неравенством: если $t \geq 0$, то $c^0 \geq c(t)$.

6.4. ПРОСТОЙ ПРИМЕР

Продемонстрируем построение множества возможных стационарных состояний M^0 для реактора идеального смешения (6.1) и множества неблуждающих точек для системы (6.3) на простом примере мономолекулярных реакций.

Пусть система химически идеальна, находится в изотермических условиях и состоит из трех веществ A_1, A_2, A_3 , связанных одним балансным соотношением $N_1 + N_2 + N_3 = \text{const}$. Предположим, что механизм реакции есть $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3 \rightleftharpoons A_1$. Константы равновесия всех стадий для простоты положим равными 1, т. е. точка $N_1 = N_2 = N_3 = N^*$ — точка равновесия.

Рассмотрим реактор идеального смешения, в который поступает с постоянной скоростью неравновесная смесь веществ A_1, A_2, A_3 . Запишем уравнения кинетики

$$\dot{c} = \sum_{s=1}^3 \gamma_s w_s + v(c_{\text{вх}} - c)/V, \quad (6.42)$$

где $\gamma_1 = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\gamma_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}$, $\gamma_3 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$.

Со временем $b = \sum_{i=1}^3 c_i \rightarrow \sum_{i=1}^3 c_{i\text{вх}} = b_{\text{вх}}$, поэтому ограничимся изучением движения в $D(b_{\text{вх}})$ — треугольнике $c_i \geq 0, c_1 + c_2 + c_3 = b_{\text{вх}}$. Для каждой трехзначной сигнатуры $\varepsilon = (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3)$, $\varepsilon_i = 0, \pm 1$, можно определить в $D(b_{\text{вх}})$ множество M_{ε} системой неравенств и уравне-

ний $\text{sign } w_i = \varepsilon_i$. Из $3^3 = 27$ сигнатур только 13 определяют непустые множества M_ε . Среди них 6 двумерных, 6 одномерных и 1 — из одной точки:

- 1) $\varepsilon = (1, 1, -1)$, $c_1 > c_2, c_2 > c_3, c_3 < c_1$;
- 2) $\varepsilon = (-1, 1, -1)$, $c_1 < c_2, c_2 > c_3, c_3 < c_1$;
- 3) $\varepsilon = (-1, 1, 1)$, $c_1 < c_2, c_2 > c_3, c_3 > c_1$;
- 4) $\varepsilon = (-1, -1, 1)$, $c_1 < c_2, c_2 < c_3, c_3 > c_1$;
- 5) $\varepsilon = (1, -1, 1)$, $c_1 > c_2, c_2 < c_3, c_3 > c_1$;
- 6) $\varepsilon = (1, -1, -1)$, $c_1 > c_2, c_2 < c_3, c_3 < c_1$;
- 7) $\varepsilon = (1, 0, -1)$, $c_1 > c_2, c_2 = c_3, c_3 < c_1$;
- 8) $\varepsilon = (0, 1, -1)$, $c_1 = c_2, c_2 > c_3, c_3 < c_1$;
- 9) $\varepsilon = (-1, 1, 0)$, $c_1 < c_2, c_2 > c_3, c_3 = c_1$;
- 10) $\varepsilon = (-1, 0, 1)$, $c_1 < c_2, c_2 = c_3, c_3 > c_1$;
- 11) $\varepsilon = (0, -1, 1)$, $c_1 = c_2, c_2 < c_3, c_3 > c_1$;
- 12) $\varepsilon = (1, -1, 0)$, $c_1 > c_2, c_2 < c_3, c_3 = c_1$;
- 13) $\varepsilon = (0, 0, 0)$, $c_1 = c_2 = c_3$.

Остальным сигнатурам соответствуют несовместные системы неравенств. Все уравнения и неравенства линейны в координатах c , так как стадии мономолекулярны, а система идеальна: $\mu_x^i = RT \ln c_i + F_i(T)$. Равенство констант равновесия 1 означает, что F_i не зависит от номера i .

Каждой из тринадцати выписанных сигнатур ε соответствует множество Q_ε — совокупность линейных комбинаций с положительными коэффициентами векторов γ_ε . Отсеки M_ε и множества Q_ε показаны на рис. 6.1. Относительно системы координат см. гл. 1,

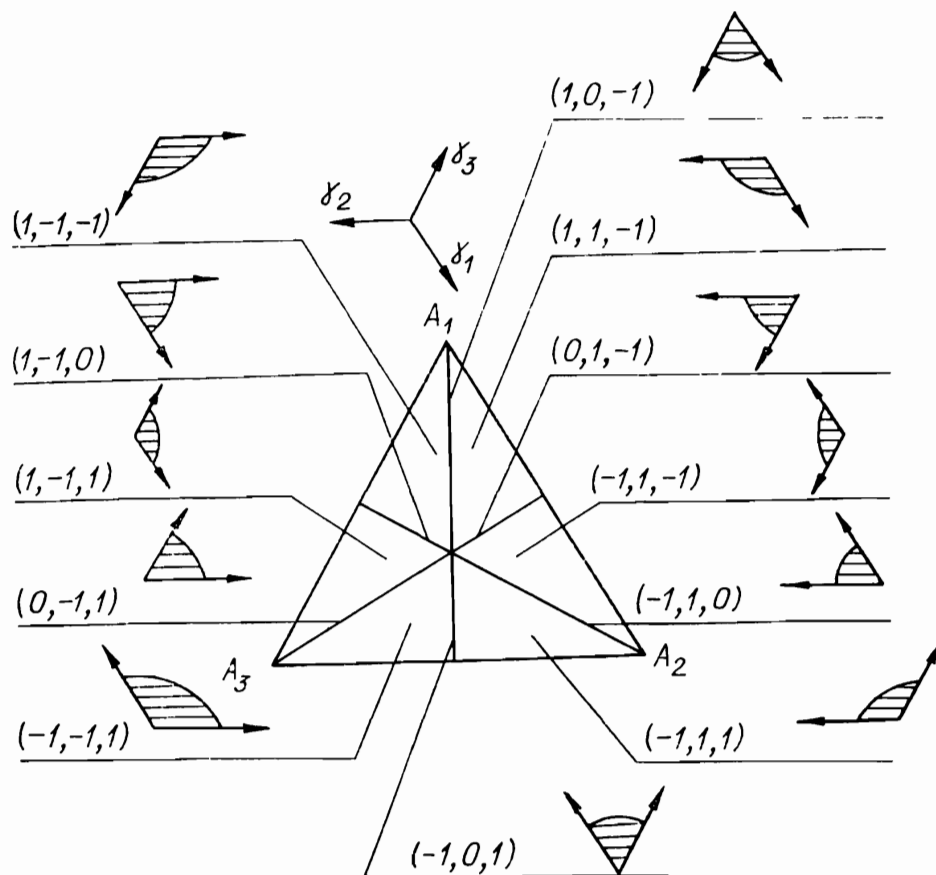


Рис. 6.1. Отсеки M_ε , множества Q_ε (внутренности заштрихованных углов).

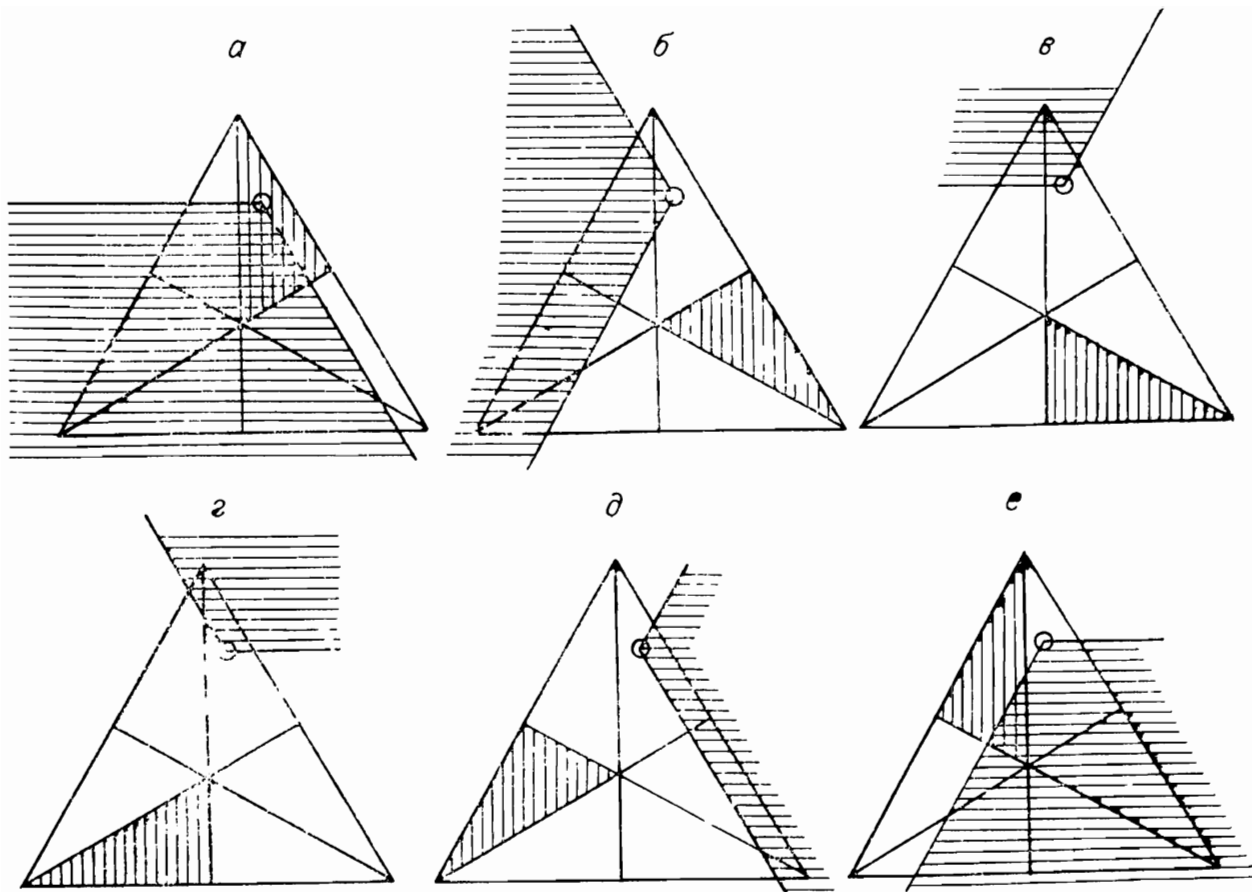


Рис. 6.2. Множества $c_{вх} + Q_\varepsilon$ (горизонтальная штриховка) и отсеки M_ε (вертикальная штриховка) для сигнатур: $a - (1, 1, -1)$, $б - (-1, 1, -1)$, $в - (-1, 1, 1)$, $г - (-1, -1, 1)$, $д - (1, -1, 1)$, $е - (1, -1, -1)$.

рис. 1.5 и 1.7. Для $\varepsilon = (0, 0, 0)$, очевидно, $Q_\varepsilon = \{0\}$. Для остальных ε множества Q_ε — углы на плоскости, не включающие граничных лучей. Пусть концентрации $c_{i\text{ вх}}$ связаны неравенством $c_{1\text{ вх}} > c_{2\text{ вх}} > c_{3\text{ вх}}$. Случай другой расстановки неравенств сводится к смене номеров. Особый случай $c_{1\text{ вх}} = c_{2\text{ вх}}$ рассмотрим ниже отдельно. Точка c^0 отсека M_ε может быть при некотором соотношении констант скорости реакции и скорости потока стационарной, если $c^0 - c_{вх} \in Q_\varepsilon$. Для каждого отсека M_ε рассмотрим множество $c_{вх} + Q_\varepsilon$. Объединение по всем ε пересечений $M_\varepsilon \cap (c_{вх} + Q_\varepsilon)$ есть множество всех возможных стационарных состояний.

Множества $c_{вх} + Q_\varepsilon$ для сигнатур, не содержащих нулей, представлены на рис. 6.2, а для сигнатур, содержащих нули, — на рис. 6.3. Если, как предполагается, $c_{1\text{ вх}} > c_{2\text{ вх}} > c_{3\text{ вх}}$ ($c_{вх} \in M_\varepsilon$, $\varepsilon = (1, 1, -1)$), то множество $c_{вх} + Q_\varepsilon$ не пересекается с M_ε для $\varepsilon = (-1, 1, 1)$, $(-1, -1, 1)$, $(1, -1, 1)$ (рис. 6.2, в—д) и $\varepsilon = (-1, 1, 0)$, $(-1, 0, 1)$, $(0, -1, 1)$, $(-1, 1, 0)$ (рис. 6.3, в—е). Для $\varepsilon = (1, 1, -1)$ пересечение $M_\varepsilon \cap (c_{вх} + Q_\varepsilon)$ непусто (рис. 6.2 а) при всех $c_{вх}$, удовлетворяющих принятому предположению $c_{1\text{ вх}} > c_{2\text{ вх}} > c_{3\text{ вх}}$. В зависимости от соотношения $c_{2\text{ вх}}$ с $c^* = (c_{1\text{ вх}} + c_{2\text{ вх}} + c_{3\text{ вх}})/3$ множество $c_{вх} + Q_\varepsilon$ может пересекаться с M_ε еще при четырех различных ε . Именно: если $c_{2\text{ вх}} < c^*$, что соответствует случаю, изображенному на рис. 6.2, 6.3, то $(c_{вх} + Q_\varepsilon) \cap M_\varepsilon \neq \emptyset$ для $\varepsilon = (1, -1, -1)$ (рис. 6.2, е)

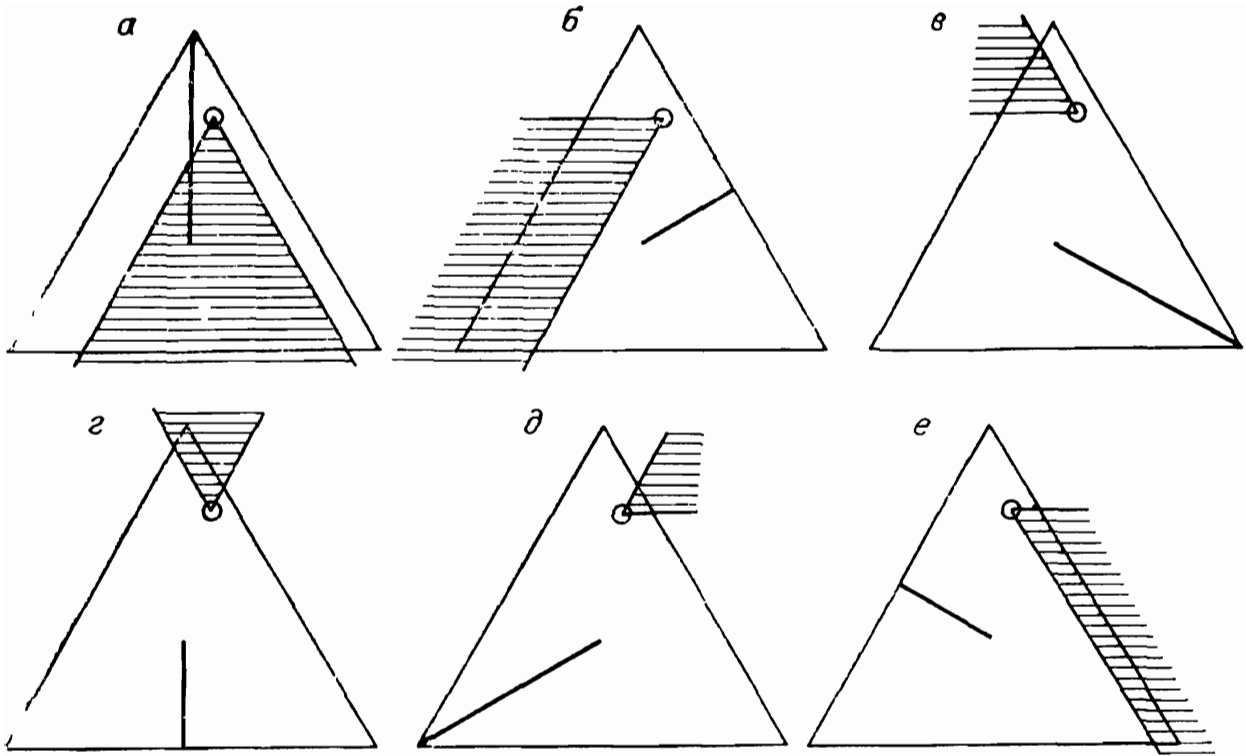


Рис. 6.3. Множества $c_{\text{вх}} + Q_\varepsilon$ (горизонтальная штриховка) и отсеки M_ε (выделенные отрезки) для сигнатур: $a - (1, 0, -1)$, $b - (0, 1, -1)$, $c - (-1, 1, 0)$, $d - (-1, 0, 1)$, $e - (1, -1, 1)$.

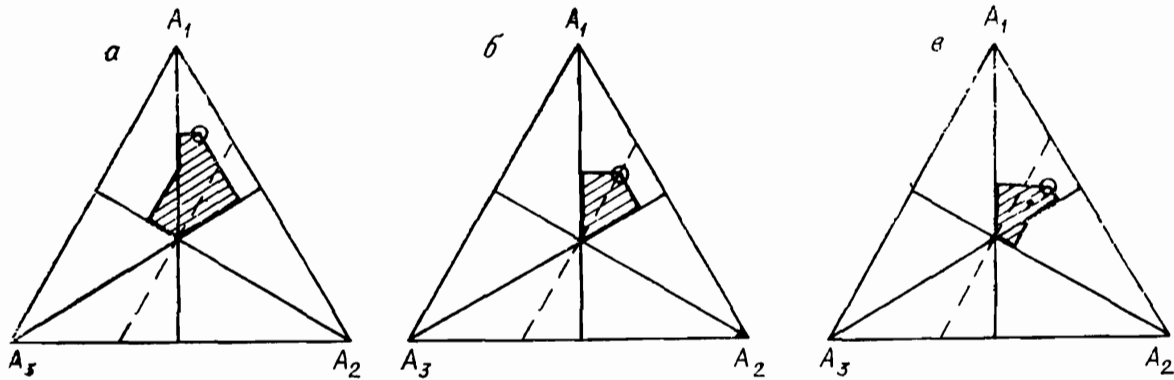


Рис. 6.4. Множества возможных стационарных состояний M^0 для гомогенного реактора идеального смешения (заштрихованы): $a - c_{2\text{вх}} < c^*$, $b - c_{2\text{вх}} = c^*$, $c - c_{2\text{вх}} > c^*$; штриховая линия задается равенством $c_2 = c^*$ ($c_{1\text{вх}} > c_{2\text{вх}} > c_{3\text{вх}}$).

и $\varepsilon = (1, 0, -1)$ (рис. 6.3, a); если $c_{2\text{вх}} > c^*$, то $(c_{\text{вх}} + Q_\varepsilon) \cap M_\varepsilon \neq \emptyset$ для $\varepsilon = (-1, 1, -1)$ и $\varepsilon = (0, 1, -1)$. Наконец, если $c_{2\text{вх}} = c^*$, то $(c_{\text{вх}} + Q_\varepsilon) \cap M_\varepsilon = \emptyset$ для всех ε , кроме указанного выше $\varepsilon = (1, 1, -1)$. Области возможных стационарных состояний в трех описанных случаях показаны на рис. 6.4, a – c . Эти области открыты и не всегда выпуклы (рис. 6.4, a , c). Входящий состав $c_{\text{вх}}$ на всех рисунках выделен кружком.

Уравнения (6.3) внешне совпадают с уравнениями для закрытой системы. Отличие состоит в том, что для закрытой системы условие равновесия стадии со стехиометрическим вектором γ есть $\sum_i \gamma_i \mu_{\text{х}}^i = (\gamma, \mu_{\text{х}}) = 0$ — вектор γ ортогонален вектору химических по-

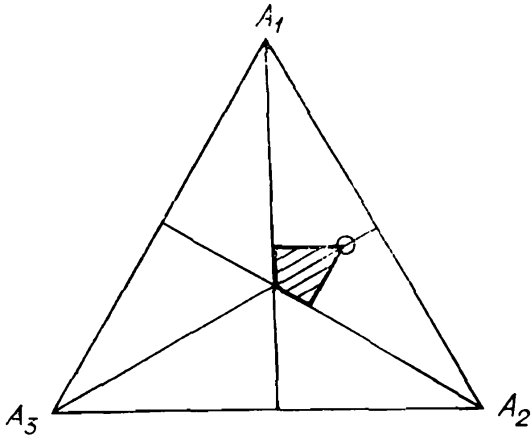


Рис. 6.5. Множество возможных стационарных состояний M^0 для гомогенного реактора идеального смешения (заштриховано) в случае $c_{1вх} = c_{2вх} > c_{3вх}$.

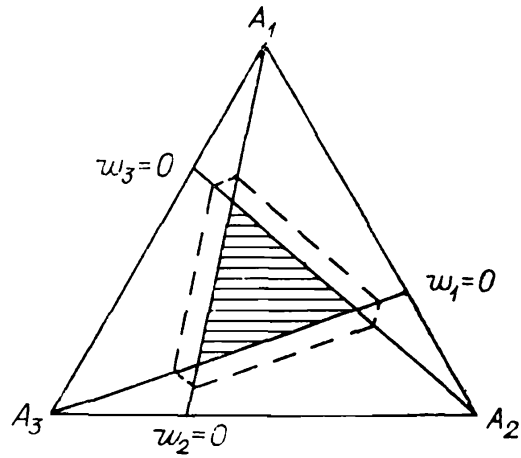


Рис. 6.6. Множество возможных стационарных состояний M^0 для разбалансированной системы (заштриховано); штриховая линия — уровень функции, аналогичной функции Ляпунова.

тенциалов. Для уравнений (6.3) условие равенства нулю скорости стадии имеет вид $(\gamma^2, \mu_{x2}) = \delta$, где γ^2 — вектор стехиометрических коэффициентов веществ из рассматриваемой фазы, μ_{x2} — вектор химических потенциалов этих веществ, а константа δ определяется концентрациями веществ первой фазы, состав которой фиксирован. Наличие констант δ в правых частях условий равновесия приводит, как правило, к «разбалансированности» системы — отсутствию у нее точки детального равновесия.

Рассмотрим для примера систему трех веществ A_1, A_2, A_3 и трех стадий $A_1 \rightleftharpoons A_2 \rightleftharpoons A_3 \rightleftharpoons A_1$. Здесь, однако, указаны только вещества, принадлежащие второй фазе; предполагается, что по крайней мере в одной стадии участвует также и вещество первой фазы и условия равновесия «разбалансированы»: $w_1 = 0$, если $c_2 = 2c_1$; $w_2 = 0$, если $c_3 = 2c_2$; $w_3 = 0$, если $c_3 = 2c_1$. Для этого достаточно, чтобы вещества первой фазы участвовали только в одной стадии — пусть, например, в третьей. Предполагая систему идеальной, запишем $\mu_{x2}^i = RT \ln c_i + F_i(T)$. При данном значении T из условия равновесия первой стадии получим $F_1 - F_2 = RT \ln 2$, а второй — $F_2 - F_3 = RT \ln 2$. Условие равенства нулю скорости третьей стадии $c_3 = 2c_1$ с учетом соотношений между F_1, F_2, F_3 есть $\mu_{x2}^1 - \mu_{x2}^2 = 3RT \ln 2$: $(\gamma_3^2, \mu_{x2}) = \delta = 3RT \ln 2$. Линии в балансном треугольнике D , на которых скорости стадий равны нулю, теперь уже не пересекаются в одной точке и появляется ЛРЦ-множество M_0 (6.27) с пустой внутренностью (рис. 6.6). Любая точка этого множества может быть стационарной при соответствующем соотношении скоростей реакций.

Множество P^0 для рассматриваемой системы совпадает с \bar{M}^0 . Один из способов показать это состоит в построении функции G , равной нулю на \bar{M}^0 , положительной вне его и монотонно уменьшающейся вдоль любого решения (6.3) вне \bar{M}^0 . Построим сначала линии уровня этой функции, после чего определим ее значения.

Пусть M^0 — произвольный треугольник на плоскости, точка c лежит на плоскости вне M^0 . По точке c и треугольнику M^0 единственным способом строится выпуклый шестиугольник U , удовлетворяющий таким условиям: стороны U параллельны сторонам M^0 , точка c лежит на границе U , вершины U лежат на продолжениях сторон M^0 . Надеюсь, что читатель получит удовольствие, доказывая это элементарное геометрическое утверждение.

Для изучаемой системы ЛРЦ-множество M^0 — треугольник. По произвольной точке балансного треугольника $c \in D \setminus M^0$ и M^0 построим соответствующий шестиугольник U . Его граница — линия уровня искомой функции, задаваемая уравнением $G = G(c)$. Значение G можно определить, например, как расстояние от вершины U до ближайшей к пей вершины M^0 . В рассматриваемой ситуации неважно, какая вершина M^0 для этого выбрана, так как M^0 — равносторонний треугольник. В противном случае нужно было бы брать вершины, лежащие на продолжении одной стороны M^0 . Вне M^0 в D функция G убывает вдоль решений (6.3). Это следует из того, что для любой линии уровня $S_g = \{c | G(c) = g > 0\}$ и всякой сигнатуры ε (как двузначной, так и трехзначной), если $c \in S_g \cap M_\varepsilon$, то для любого $c' \in (c + Q_\varepsilon) \cap M_\varepsilon$, $c' \neq c$ справедливо неравенство $G(c') < g$ — точка c' лежит внутри области $U_g = \{c | G(c) < g\}$. Как легко видеть, в каждой точке $c \in S_g \cap M_\varepsilon$ конус Q_ε «смотрит» строго внутрь области U_g для трехзначных сигнатур ε .

Не следует недооценивать вычислительных трудностей, возникающих при поиске оценок для систем высокой размерности. Построение ЛРЦ-множества требует исследования большого числа систем линейных неравенств относительно химических потенциалов.

